

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCLXXXIX.

1892

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI .

1892



---

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 3 luglio 1892.*

~~~~~

**Matematica.** — *Sulla trasformazione di Bäcklund per le superficie pseudosferiche.* Nota del Corrispondente LUIGI BIANCHI.

« Le note costruzioni geometriche, che permettono di passare da una superficie a curvatura costante negativa a nuove superficie di questa specie, richiedevano fino ad ora ad ogni nuova applicazione, e nell'ipotesi più favorevole, l'effettuazione di una quadratura.

« In questa Nota dimostro che basta conoscere *tutte* le trasformate contigue complementari e di Bäcklund di una superficie pseudosferica iniziale, perchè l'applicazione successiva dei metodi di trasformazione possa eseguirsi illimitatamente *con soli calcoli algebrici e di derivazione*. Inoltre per tutte le superficie del gruppo infinito, che deriva per tal modo dalla superficie iniziale, *l'equazione delle linee geodetiche si ottiene in termini finiti senza alcun calcolo d'integrazione*. Un effettivo esempio si ottiene partendo dall'ordinaria pseudosfera o più generalmente da un'elicoide del Dini.

« La possibilità di semplificare in tal modo i metodi generali di trasformazione delle superficie pseudosferiche è essenzialmente legata, come si vedrà, alla trasformazione di Bäcklund, la cui importanza non sembra sia stata fin qui abbastanza riconosciuta.

« È bensì vero che essa si compone di una trasformazione complementare preceduta e seguita da due trasformazioni di Lie, inversa l'una dell'altra. Però, mentre la trasformazione di Bäcklund e quella complementare sono realizzabili con effettive costruzioni geometriche, lo stesso non avviene per la trasformazione di Lie, il cui significato sembra puramente analitico.

# I.

## Formole per la trasformazione di Bäcklund.

« Riferiamo una superficie  $S$  a curvatura costante negativa  $K = -1$  alle sue linee assintotiche  $(u, v)$  e sia

$$(1) \quad ds^2 = du^2 + 2 \cos(2\omega) du dv + dv^2$$

la nota espressione del suo elemento lineare, l'angolo  $2\omega$  compreso dalle assintotiche essendo una soluzione dell'equazione

$$(2) \quad \frac{\partial^2(2\omega)}{\partial u \partial v} = \sin(2\omega).$$

« Indicando con  $X, Y, Z; X', Y', Z'; X'', Y'', Z''$  rispettivamente i coseni di direzione della normale e delle tangenti alle linee di curvatura nel punto  $(u, v)$ , sussistono le formole

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X}{\partial u} = \cos \omega X' + \sin \omega X'' \quad , \quad \frac{\partial X}{\partial v} = -\cos \omega X' + \sin \omega X'' \\ \frac{\partial X'}{\partial u} = \frac{\partial \omega}{\partial u} X'' - \cos \omega X \quad , \quad \frac{\partial X'}{\partial v} = -\frac{\partial \omega}{\partial v} X'' + \cos \omega X \\ \frac{\partial X''}{\partial u} = -\frac{\partial \omega}{\partial u} X' - \sin \omega X \quad , \quad \frac{\partial X''}{\partial v} = \frac{\partial \omega}{\partial v} X' - \sin \omega X \end{array} \right.$$

e le analoghe per  $Y, Z; Y', Z'; Y'', Z''$ . Per le coordinate correnti  $x, y, z$  del punto  $(u, v)$  sulla  $S$  abbiamo inoltre:

$$(4) \quad \frac{\partial x}{\partial u} = -\sin \omega X' + \cos \omega X'', \quad \frac{\partial x}{\partial v} = \sin \omega X' + \cos \omega X''$$

colle analoghe per  $y, z$ .

« Consideriamo ora una superficie  $S_1$  trasformata di Bäcklund della  $S$  e sia  $\cos \sigma_1$  la distanza costante di due punti corrispondenti di  $S, S_1$ ; diremo allora che  $S_1$  è legata ad  $S$  da una trasformazione di Bäcklund  $B_{\sigma_1}$ . Distinguendo coll'indice 1 le quantità che per la  $S_1$  sono le analoghe delle  $x, y, z; X, Y, Z$  ecc. per la  $S$ , abbiamo, come è noto:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_1 = x + \cos \sigma_1 (\sin \omega_1 X' + \cos \omega_1 X'') \\ y_1 = y + \cos \sigma_1 (\sin \omega_1 Y' + \cos \omega_1 Y'') \\ z_1 = z + \cos \sigma_1 (\sin \omega_1 Z' + \cos \omega_1 Z'') \end{array} \right.$$



la nuova soluzione  $\omega_1$  della (2) essendo legata alla  $\omega$  dalle formole generalizzate di Darboux

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\omega_1 - \omega)}{\partial u} = \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen}(\omega_1 + \omega) \\ \frac{\partial(\omega_1 + \omega)}{\partial v} = \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen}(\omega_1 - \omega). \end{array} \right.$$

« Pei coseni di direzione  $X_1, X'_1, X''_1$  abbiamo poi :

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_1 = -\cos \sigma_1 \cos \omega_1 X' + \cos \sigma_1 \operatorname{sen} \omega_1 X'' - \operatorname{sen} \sigma_1 X \\ X'_1 = (\operatorname{sen} \omega_1 \operatorname{sen} \omega - \operatorname{sen} \sigma_1 \cos \omega_1 \cos \omega) X' + (\cos \omega_1 \operatorname{sen} \omega + \operatorname{sen} \sigma_1 \operatorname{sen} \omega_1 \cos \omega) X'' + \\ \quad + \cos \sigma_1 \cos \omega X \\ X''_1 = (\operatorname{sen} \omega_1 \cos \omega + \operatorname{sen} \sigma_1 \cos \omega_1 \operatorname{sen} \omega) X' + (\cos \omega_1 \cos \omega - \operatorname{sen} \sigma_1 \operatorname{sen} \omega_1 \operatorname{sen} \omega) X'' - \\ \quad - \cos \sigma_1 \operatorname{sen} \omega X \end{array} \right.$$

e analogamente per  $Y_1, Z_1$  ecc.

## II.

### *Teorema di permutabilità.*

« Se  $S_1, S_2$  sono due superficie pseudosferiche legate alla medesima superficie pseudosferica  $S$  da due trasformazioni di Bäcklund  $B_{\sigma_1}, B_{\sigma_2}$ , con costanti diverse  $\sigma_1, \sigma_2$ , esiste una quarta superficie pseudosferica  $S_3$  legata rispettivamente alle  $S_1, S_2$  da trasformazioni di Bäcklund  $B'_{\sigma_2}, B'_{\sigma_1}$  colle costanti  $\sigma_2, \sigma_1$  <sup>(1)</sup>.

« È chiaro che dalla superficie  $S$  si perviene alla finale  $S_3$  sia facendo prima la trasformazione  $B_{\sigma_1}$ , indi la  $B'_{\sigma_2}$ , sia eseguendo prima la  $B_{\sigma_2}$ , indi la  $B'_{\sigma_1}$ ; onde il nome di *teorema di permutabilità*.

« Per dimostrarlo riportiamo le formole del numero precedente applicate alle due superficie  $S_1, S_2$  e cioè :

$$(8) \quad \begin{array}{l} x_1 = x + \cos \sigma_1 (\operatorname{sen} \omega_1 X' + \cos \omega_1 X''), \\ x_2 = x + \cos \sigma_2 (\operatorname{sen} \omega_2 X' + \cos \omega_2 X'') \end{array}$$

colle analoghe in  $y_1, z_1, \dots$  ove fra  $\omega_1, \omega; \omega_2, \omega$  sussistono le rispettive relazioni

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\omega_1 - \omega)}{\partial u} = \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen}(\omega_1 + \omega), \\ \frac{\partial(\omega_1 + \omega)}{\partial v} = \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen}(\omega_1 - \omega), \end{array} \right.$$

$$(9^*) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\omega_2 - \omega)}{\partial u} = \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \operatorname{sen}(\omega_2 + \omega), \\ \frac{\partial(\omega_2 + \omega)}{\partial v} = \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \operatorname{sen}(\omega_2 - \omega). \end{array} \right.$$

(1) Nel caso particolare, in cui una delle due trasformazioni  $B_{\sigma_1}, B_{\sigma_2}$  sia a costante  $\sigma$  nulla, questa proprietà fu già da me osservata nel T. XIV degli Annali di matematica.

« Nell'ipotesi dell'esistenza della quarta superficie  $S_3$ , come viene asserita del teorema, distinguiamo per questa superficie tutte le quantità relative coll'apposizione dell'indice 3. Essendo allora  $S_3$  legata alla  $S_1$  da una trasformazione  $B'_{\sigma_1}$ , dovremo avere, per le (5) (7):

$$\begin{aligned} x_3 = & x_1 + \cos \sigma_2 \sin \omega_3 \left\{ (\sin \omega_1 \sin \omega - \sin \sigma_1 \cos \omega_1 \cos \omega) X' + \right. \\ & + (\cos \omega_1 \sin \omega + \sin \sigma_1 \sin \omega_1 \cos \omega) X'' + \cos \sigma_1 \cos \omega X \left. \right\} + \\ & + \cos \sigma_2 \cos \omega_3 \left\{ (\sin \omega_1 \cos \omega + \sin \sigma_1 \cos \omega_1 \sin \omega) X' + \right. \\ & + (\cos \omega_1 \cos \omega - \sin \sigma_1 \sin \omega_1 \sin \omega) X'' - \cos \sigma_1 \sin \omega X \left. \right\}. \end{aligned}$$

« Poichè d'altronde la  $S_3$  si ottiene dalla  $S_2$  con una trasformazione  $B'_{\sigma_1}$ , sarà altresì:

$$\begin{aligned} x_3 = & x_2 + \cos \sigma_1 \sin \omega_3 \left\{ (\sin \omega_2 \sin \omega - \sin \sigma_2 \cos \omega_2 \cos \omega) X' + \right. \\ & + (\cos \omega_2 \sin \omega + \sin \sigma_2 \sin \omega_2 \cos \omega) X'' + \cos \sigma_2 \cos \omega X \left. \right\} + \\ & + \cos \sigma_1 \cos \omega_3 \left\{ (\sin \omega_2 \cos \omega + \sin \sigma_2 \cos \omega_2 \sin \omega) X' + \right. \\ & + (\cos \omega_2 \cos \omega - \sin \sigma_2 \sin \omega_2 \sin \omega) X'' - \cos \sigma_2 \sin \omega X \left. \right\}. \end{aligned}$$

« Dal paragone delle due espressioni di  $x_3$ , tenendo conto delle (8), deduciamo:

$$\begin{aligned} \cos \sigma_1 \sin \omega_1 + \cos \sigma_2 \sin \omega_3 (\sin \omega_1 \sin \omega - \sin \sigma_1 \cos \omega_1 \cos \omega) + \\ + \cos \sigma_2 \cos \omega_3 (\sin \omega_1 \cos \omega + \sin \sigma_1 \cos \omega_1 \sin \omega) = \\ = \cos \sigma_2 \sin \omega_2 + \cos \sigma_1 \sin \omega_3 (\sin \omega_2 \sin \omega - \sin \sigma_2 \cos \omega_2 \cos \omega) + \\ + \cos \sigma_1 \cos \omega_3 (\sin \omega_2 \cos \omega + \sin \sigma_2 \cos \omega_2 \sin \omega), \\ \cos \sigma_1 \cos \omega_1 + \cos \sigma_2 \sin \omega_3 (\cos \omega_1 \sin \omega + \sin \sigma_1 \sin \omega_1 \sin \omega) + \\ + \cos \sigma_2 \cos \omega_3 (\cos \omega_1 \cos \omega - \sin \sigma_1 \sin \omega_1 \sin \omega) = \\ = \cos \sigma_2 \cos \omega_2 + \cos \sigma_1 \sin \omega_3 (\cos \omega_2 \sin \omega + \sin \sigma_2 \sin \omega_2 \cos \omega) + \\ + \cos \sigma_1 \cos \omega_3 (\cos \omega_2 \cos \omega - \sin \sigma_2 \sin \omega_2 \sin \omega). \end{aligned}$$

« Queste moltiplicate una prima volta per  $\sin \omega_1$ ,  $\cos \omega_1$ , una seconda volta per  $\sin \omega_2$ ,  $\cos \omega_2$  e ogni volta sommate, danno le due equazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} & \cos \sigma_1 \sin \sigma_2 \sin (\omega_2 - \omega_1) \sin (\omega_3 - \omega) + [\cos \sigma_1 \cos (\omega_2 - \omega_1) - \\ & - \cos \sigma_2] \cos (\omega_3 - \omega) = \cos \sigma_1 - \cos \sigma_2 \cos (\omega_2 - \omega_1) \\ & - \cos \sigma_2 \sin \sigma_1 \sin (\omega_3 - \omega) \sin (\omega_3 - \omega) + [\cos \sigma_2 \cos (\omega_2 - \omega_1) - \\ & - \cos \sigma_1] \cos (\omega_3 - \omega) = \cos \sigma_2 - \cos \sigma_1 \cos (\omega_2 - \omega_1) \end{aligned} \right.$$

e risolte rapporto a  $\sin(\omega_3 - \omega)$ ,  $\cos(\omega_3 - \omega)$  danno:

$$(10) \quad \begin{cases} \sin(\omega_3 - \omega) = \frac{(\sin \sigma_1 - \sin \sigma_2) \sin(\omega_2 - \omega_1)}{\cos \sigma_1 \cos \sigma_2 \cos(\omega_2 - \omega_1) + \sin \sigma_1 \sin \sigma_2 - 1}, \\ \cos(\omega_3 - \omega) = \frac{\cos \sigma_1 \cos \sigma_2 + (\sin \sigma_1 \sin \sigma_2 - 1) \cos(\omega_2 - \omega_1)}{\cos \sigma_1 \cos \sigma_2 \cos(\omega_2 - \omega_1) + \sin \sigma_1 \sin \sigma_2 - 1}. \end{cases}$$

« Le ultime due sono compatibili perchè la somma dei quadrati dei secondi membri dà identicamente l'unità e possono compendiarsi nell'unica formola

$$(11) \quad \tan\left(\frac{\omega_3 - \omega}{2}\right) = \frac{\cos\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}\right)} \tan\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}\right).$$

### III.

#### *Verifica.*

« Il teorema enunciato sarà dimostrato quando si provi che l'angolo  $\omega_3$ , definito dalla formola (11) ora trovata, soddisfa alle equazioni

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{\partial(\omega_3 - \omega_1)}{\partial u} = \frac{1 + \sin \sigma_2}{\cos \sigma_2} \sin(\omega_3 + \omega_1) \\ \frac{\partial(\omega_3 + \omega_1)}{\partial v} = \frac{1 - \sin \sigma_2}{\cos \sigma_2} \sin(\omega_3 - \omega_1) \end{cases}$$

$$(12^*) \quad \begin{cases} \frac{\partial(\omega_3 - \omega_2)}{\partial u} = \frac{1 + \sin \sigma_1}{\cos \sigma_1} \sin(\omega_3 + \omega_2) \\ \frac{\partial(\omega_3 + \omega_2)}{\partial v} = \frac{1 - \sin \sigma_1}{\cos \sigma_1} \sin(\omega_3 - \omega_2), \end{cases}$$

le quali esprimono appunto che la  $S_3$  è una superficie pseudosferica legata alla  $S_1$  da una trasformazione  $B'_{\sigma_2}$  e alla  $S_2$  da una trasformazione  $B'_{\sigma_1}$ .

« Ora poniamo per un momento

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\partial(\omega_3 - \omega_1)}{\partial u} - \frac{1 + \sin \sigma_2}{\cos \sigma_2} \sin(\omega_3 + \omega_1), \\ \beta = \frac{\partial(\omega_3 - \omega_2)}{\partial u} - \frac{1 + \sin \sigma_1}{\cos \sigma_1} \sin(\omega_3 + \omega_2), \\ \gamma = \frac{\partial(\omega_3 + \omega_1)}{\partial v} - \frac{1 - \sin \sigma_2}{\cos \sigma_2} \sin(\omega_3 - \omega_1), \\ \delta = \frac{\partial(\omega_3 + \omega_2)}{\partial v} - \frac{1 - \sin \sigma_1}{\cos \sigma_1} \sin(\omega_3 - \omega_2). \end{cases}$$



« Osservando le (9), (9\*), troviamo :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha - \beta = \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \operatorname{sen} (\omega_2 + \omega) - \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen} (\omega_1 + \omega) + \\ \quad + \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen} (\omega_3 + \omega_2) - \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \operatorname{sen} (\omega_3 + \omega_1) \\ \gamma - \delta = \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen} (\omega_1 - \omega) - \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \operatorname{sen} (\omega_2 - \omega) + \\ \quad + \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \operatorname{sen} (\omega_3 - \omega_2) - \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \operatorname{sen} (\omega_3 - \omega_1). \end{array} \right.$$

« I secondi membri di queste eguaglianze si riscontrano identicamente nulli a causa delle (10). Derivando ora le due identità

$$\alpha - \beta = 0 \quad \gamma - \delta = 0$$

la 2<sup>a</sup> rapporto ad  $u$ , la 1<sup>a</sup> rapporto a  $v$  ed osservando le identità stesse risulta

$$\begin{aligned} \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \cos (\omega_1 - \omega_3) \cdot \alpha - \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \cos (\omega_3 - \omega_2) \cdot \beta &= 0 \\ \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \cos (\omega_3 + \omega_1) \cdot \gamma - \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \cos (\omega_3 + \omega_2) \cdot \delta &= 0. \end{aligned}$$

« Queste combinate colle identità  $\alpha = \beta$ ,  $\gamma = \delta$  dimostrano che si avrà

$$\alpha = \beta = \gamma = \delta = 0,$$

*purchè non sia*

$$\frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \cos (\omega_3 - \omega_1) = \frac{1 - \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \cos (\omega_3 - \omega_2)$$

nè

$$\frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_2}{\cos \sigma_2} \cos (\omega_3 + \omega_1) = \frac{1 + \operatorname{sen} \sigma_1}{\cos \sigma_1} \cos (\omega_3 + \omega_2).$$

« Ma se da ciascuna di queste ultime supposta verificata, eliminiamo  $\omega_3$ , servendoci delle (10), troviamo ogni volta una relazione *non identica* fra  $\omega$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , ciò che è inamissibile, poichè, fissata la soluzione  $\omega$ , le nuove soluzioni  $\omega_1$   $\omega_2$  definite dalle (9) (9\*) contengono ciascuna un'effettiva costante arbitraria. Sussistono adunque le (12) (12\*) e il teorema di permutabilità risulta così dimostrato (1).

« Non tralascieremo di osservare che quattro punti qualunque corrispondenti sulle quattro superficie pseudosferiche  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  determinano i vertici di un quadrilatero sghembo in cui due lati opposti conservano la lunghezza costante  $\cos \sigma_1$  e gli altri due la lunghezza  $\cos \sigma_2$ , mentre due lati concorrenti in uno qualunque dei vertici giacciono ogni volta nel piano tangente della corrispondente superficie.

(1) Senza ricorrere a questa considerazione e molto più direttamente si dimostrano le (12) (12\*) (come ho osservato dopo la stampa della presente nota) derivando la (11) rispetto ad  $u$ ,  $v$  e combinando convenientemente le equazioni così ottenute colle (9) (9\*) (10).



IV.

*Applicazione successiva della trasformazione di Bäcklund.*

« Dal teorema di permutabilità discende facilmente l'altro:

« Se di una superficie pseudosferica  $S$  si conoscono tutte le trasformate di Bäcklund, per ogni superficie derivata si potranno altresì determinare con soli calcoli algebrici e di derivazione tutte le trasformate di Bäcklund.

« Supponiamo infatti di avere integrate le equazioni generalizzate di Darboux.

$$(13) \quad \frac{\partial(\varphi - \omega)}{\partial u} = \frac{1 + \sin \sigma}{\cos \sigma} \sin(\varphi + \omega), \quad \frac{\partial(\varphi + \omega)}{\partial v} = \frac{1 - \sin \sigma}{\cos \sigma} \sin(\varphi - \omega)$$

pel valore generico di  $\sigma$  e di aver quindi trovato la soluzione

$$\varphi(u, v, \sigma, C)$$

della equazione fondamentale (2) colle due costanti arbitrarie  $\sigma, C$ .

« Sia  $S_1$  una trasformata di Bäcklund della  $S$  corrispondente alla soluzione

$$\omega_1 = \varphi(u, v, \sigma_1, C_1)$$

e  $\Sigma$  una trasformata di  $S_1$  colla trasformazione generica  $B_\sigma$ . Indicando con  $\Omega$  la soluzione della (2) corrispondente a  $\Sigma$  e facendo uso delle (11) avremo

$$(14) \quad \operatorname{tang} \left( \frac{\Omega - \omega}{2} \right) = \frac{\cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma}{2} \right)}{\sin \left( \frac{\sigma_1 + \sigma}{2} \right)} \operatorname{tang} \left( \frac{\omega_1 - \varphi(u, v, \sigma, C)}{2} \right);$$

queste formole ci determinerà in termini finiti le superficie  $\Sigma$ , escluso il caso che si abbia  $\sigma = \sigma_1$ .

« Ma anche per quest'ultimo caso possiamo facilmente conseguire lo stesso scopo. Immaginiamo infatti che nella funzione

$$\varphi(u, v, \sigma, C)$$

si faccia convergere  $\sigma$  verso  $\sigma_1$  e si assuma per  $C$  una tale funzione, del resto arbitraria, di  $\sigma$  che  $C$  converga contemporaneamente verso  $C_1$  e in conseguenza  $\varphi$  verso  $\omega_1$ . Al limite per  $\sigma = \sigma_1$  il 2° membro della (14) si presenta sotto forma indeterminata; ma, se facciamo uso delle ordinarie regole, troviamo

$$\operatorname{tang} \left( \frac{\Omega - \omega}{2} \right) = \cos \sigma_1 \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} + \frac{\partial \varphi}{\partial C} \frac{dC}{d\sigma} \right]_{\sigma = \sigma_1}$$

« E poichè  $\left( \frac{dC}{d\sigma} \right)_{\sigma = \sigma_1}$  è evidentemente una nuova costante arbitraria  $C'$ ,

ne risulta definita la più generale trasformata di Bäcklund della  $S_1$  colla trasformazione  $B_{\sigma_1}$  mediante la formola

$$(15) \quad \operatorname{tang} \left( \frac{\Omega - \omega}{2} \right) = \cos \sigma_1 \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} + \frac{\partial \varphi}{\partial C} \cdot C' \right]_{\sigma = \sigma_1},$$

che contiene appunto la nuova costante arbitraria  $C'$ .

« Ottenuta questa formola complementare, è del resto facile verificarla direttamente; ciò si ottiene derivando le (13) rapporto a  $\sigma$  e confrontando le formole così ottenute con quelle che definiscono  $\Omega$ .

« Indipendentemente dagli esempi effettivi che si daranno nell'ultimo paragrafo, osserveremo che il teorema dimostrato circoscrive esattamente il campo delle funzioni, che si presentano nella applicazione successiva ed illimitata delle trasformazioni di Bäcklund, partendo da una determinata superficie pseudosferica. Tale campo è infatti perfettamente definito dalla *prima* equazione del tipo di Riccati che si incontra nell'applicazione del metodo <sup>(1)</sup>. Le successive equazioni di Riccati sono tutte integrate insieme colla prima e non modificano il campo stesso.

## V.

### *Equazione delle geodetiche.*

« L'ulteriore teorema enunciato nella prefazione, che cioè sopra ciascuna superficie  $S_n$  del gruppo derivato si può determinare l'equazione in termini finiti delle linee geodetiche senza alcun calcolo d'integrazione, è una semplice conseguenza dei risultati generali sopra esposti. E in fatti se chiamiamo  $\omega_n$  la soluzione dell'equazione fondamentale (2) corrispondente alla  $S_n$ , potremo, per quanto precede, determinare con calcoli algebrici e di derivazione la soluzione più generale  $\varphi$  del sistema

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varphi - \omega_n)}{\partial u} = \text{sen}(\varphi + \omega_n) \\ \frac{\partial(\varphi + \omega_n)}{\partial v} = \text{sen}(\varphi - \omega_n). \end{cases}$$

« Questa è una funzione  $\varphi(u, v, C)$  contenente una costante arbitraria  $C$ . Derivando le precedenti *rispetto a*  $C$  e ponendo

$$\psi = \log \frac{\partial \varphi}{\partial C}$$

troviamo :

$$\frac{\partial \psi}{\partial u} = \cos(\varphi + \omega_n), \quad \frac{\partial \psi}{\partial v} = \cos(\varphi - \omega_n),$$

onde segue che la funzione  $\psi$  contenente la costante *non additiva*  $C$  è un integrale dell'equazione a derivate parziali

$$\Delta_1 \psi = 1,$$

ove

$$\Delta_1 \psi = \frac{1}{\text{sen}^2(2\omega_n)} \left\{ \left( \frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)^2 - 2 \cos 2\omega_n \frac{\partial \psi}{\partial u} \frac{\partial \psi}{\partial v} \right\}$$

(1) Scrivendo le (13) come un'unica equazione a differenziali totali, assumendo come funzione incognita  $\text{tang}\left(\frac{1}{2}\varphi\right)$ , si ha appunto l'equazione di Riccati qui accennata.

è il parametro differenziale primo della  $\psi$  calcolato rispetto all'elemento lineare

$$ds_n^2 = du^2 + 2 \cos 2\omega_n du dv + dv^2$$

della superficie  $S_n$ . Per note proprietà dell'equazione delle geodetiche <sup>(1)</sup> segue che l'equazione in termini finiti delle geodetiche sulle  $S_n$  è data da  $\frac{\partial \psi}{\partial C} = C'$ . Abbiamo dunque il teorema che si voleva stabilire: L'equazione in termini finiti delle geodetiche sulla  $S_n$  è dalla relazione

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial C^2} = C' \frac{\partial \varphi}{\partial C},$$

ove  $C'$  è una nuova costante arbitraria.

## VI.

### Esempio.

« Partiamo dalla soluzione evidente  $\omega = 0$  della (2) e prendendo

$$\begin{aligned} x &= 0 & y &= 0 & z &= u + v \\ X &= \cos(u - v), & Y &= \sin(u - v), & Z &= 0 \\ X' &= -\sin(u - v), & Y' &= \cos(u - v), & Z' &= 0 \\ X'' &= 0 & Y'' &= 0 & Z'' &= 1, \end{aligned}$$

risulteranno soddisfatte le (3) (4); potremo quindi applicare il metodo generale anche in questo caso, ove soltanto si presenta la particolarità che la superficie iniziale  $S$  si riduce all'asse  $z$ . Le equazioni (13) danno qui per l'integrale generale

$$\text{tang } \frac{\varphi}{2} = e^\alpha, \text{ con } \alpha = \frac{u + v + \sin \sigma (u - v)}{\cos \sigma} + C;$$

sostituendo nelle (5) vediamo che le superficie derivate sono elicoidi del Dini, aventi cioè per profilo meridiano una trattrice che ha l'asse dell'elicoide per assintoto. Nel caso particolare  $\sigma = 0$  si ha la pseudosfera.

« Se prendiamo una particolare elicoide

$$\text{tang } \frac{\omega_1}{2} = e^{\alpha_1}, \alpha_1 = \frac{u + v + \sin \sigma (u - v)}{\cos \sigma} + C_1,$$

avremo, per la (14), la trasformata generica di Bäcklund della  $S_1$  colla trasformazione  $B_\sigma$  dalla formola

$$(16) \quad \text{tang } \frac{\Omega}{2} = \frac{\cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma}{2} \right)}{\sin \left( \frac{\sigma_1 - \sigma}{2} \right)} \frac{e^{\alpha_1} - e^\alpha}{1 + e^{\alpha + \alpha_1}}.$$

<sup>(1)</sup> Vedi p. e. Darboux *Leçons* T. II, pag. 429.

« Nel caso particolare  $\sigma = \sigma_1$  adopereremo invece la (15), che dà

$$(16^*) \quad \text{tang} \frac{\Omega}{2} = \frac{u - v + \text{sen} \sigma_1 (u + v) + C'}{\cos \sigma_1 \cosh \alpha_1}.$$

« Se prendiamo ad esempio due particolari superficie (16) corrispondenti alle formole

$$\text{tang} \frac{\Omega'}{2} = \frac{\cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma'}{2} \right) e^{\alpha_1} - e^{\alpha'}}{\text{sen} \left( \frac{\sigma_1 - \sigma'}{2} \right) 1 + e^{\alpha_1 + \alpha'}}, \quad \text{tang} \frac{\Omega''}{2} = \frac{\cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma''}{2} \right) e^{\alpha_1} - e^{\alpha''}}{\text{sen} \left( \frac{\sigma_1 - \sigma''}{2} \right) 1 + e^{\alpha_1 + \alpha''}}$$

ove  $\sigma', \sigma''$  sono due costanti arbitrarie diverse fra loro e da  $\sigma_1$  ed applichiamo nuovamente la (14) troveremo:

$$\text{tang} \left( \frac{\Omega - \omega_1}{2} \right) = \frac{\cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma'}{2} \right) (e^{\alpha_1} - e^{\alpha'}) (1 + e^{\alpha_1 + \alpha''}) - \cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma''}{2} \right) (e^{\alpha_1} - e^{\alpha'}) (1 + e^{\alpha_1 + \alpha'})}{\cos \left( \frac{\sigma' + \sigma''}{2} \right) \text{sen} \left( \frac{\sigma_1 - \sigma'}{2} \right) \text{sen} \left( \frac{\sigma_1 - \sigma''}{2} \right) (e^{\alpha_1 + \alpha'} (1 + e^{\alpha_1 + \alpha''}) + e^{\alpha_1 + \alpha''} (1 + e^{\alpha_1 + \alpha'})) + \cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma'}{2} \right) \cos \left( \frac{\sigma_1 + \sigma''}{2} \right) (e^{\alpha_1} - e^{\alpha'}) (e^{\alpha_1} - e^{\alpha''})}$$

che ci definirà le trasformate di Bäcklund delle (16). Potremo per tal modo proseguire indefinitamente senza alcun calcolo d'integrazione. In ciascuna superficie del gruppo infinito, che così si ottiene partendo dalle elicoidi del Dini, le coordinate correnti di un punto mobile sulla superficie si esprimono evidentemente per funzioni ordinarie, circolari ed esponenziali, dei parametri  $u, v$  delle linee assintotiche. Si osserverà che l'esistenza di un tale gruppo di superficie pseudosferiche, dipendenti unicamente da funzioni ordinarie, non era *a priori* evidente. Terminerò coll'osservare che il teorema di permutabilità vale non solo per le superficie pseudosferiche isolate, ma ben anche pei sistemi tripli ortogonali di Weingarten (1). Ma di ciò mi riservo di trattare in una prossima Nota ».

(1) Vedi la mia Memoria nel T. XIII degli Annali di matematica.



Fisica. — *Fenomeni luminosi prodotti dai conduttori percorsi dalle scariche elettriche e posti nell'aria rarefatta*. Nota di GIUSEPPE VICENTINI, presentata dal Socio BLASERNA.

« Ho continuato le ricerche descritte nella precedente Nota <sup>(1)</sup>, per meglio studiare i fenomeni di scariche luminose che si manifestano nel caso di un conduttore cilindrico di rete metallica, posto nell'aria rarefatta. Tali fenomeni sono di due sorta. Gli uni di luminosità interna del cilindro, gli altri di luminosità esterna.

« Per quanto si riferisce a questi ultimi, ho voluto esaminarli con un cilindro massiccio portato da un conduttore rettilineo di rame, che lo attraversa secondo l'asse. La fig. 1 ne dà la sezione.



FIG. 1.

« Posto il conduttore nel solito circuito, esistendo nel pallone che lo contiene la voluta rarefazione, e stabilita la massima distanza esplosiva al polo positivo della macchina elettrica (non armata di condensatori) tutt'attorno alla superficie cilindrica, sia del cilindro che del conduttore che lo porta, si forma una guaina luminosa, mentre dai centri delle due basi del cilindro partono due nappi luminose del tutto simili a quelle riscontrate nel caso del cilindro cavo di rete metallica. Nella fig. 1 si ha, in modo schematico l'aspetto del fenomeno luminoso.

« Per stabilire poi se nel caso di un cilindro cavo, con pareti continue, si producono pure delle scariche luminose interne, simili a quelle studiate nel caso della rete, ho ricorso ad un cilindro cavo di ottone, avente un foro nel punto di mezzo di una sua generatrice rettilinea.

« Sottoposto il nuovo conduttore all'esperienza si vede, pur conservandosi le apparenze luminose esterne, che dal centro del foro, esce un pennello luminoso, di sezione assai più piccola di quella del foro, e che ad una certa distanza dal mantello cilindrico, si espande a forma di fiocco. Questa scarica laterale è del tutto identica a quella che si manifesta su qualche punto della rete metallica, quando il suo interno diventa luminoso (pag. 239-240 della Nota precedente).

« Cercando di guardare nell'interno del cilindro attraverso al foro, l'occhio ha l'impressione di una luminosità viva, eguale a quella della rete. Facendo avvenire la massima scarica al polo positivo della macchina elettrica, la luce

(1) G. Vicentini, Rendiconti R. Acc. Lincei Vol. I<sup>o</sup>, 1<sup>o</sup> sem., pag. 235. 1892.

che esce dal forellino è più debole e si espande subito tutt'intorno, sotto forma di fiocco assai dilatato.

« Se anzichè stabilire le due distanze esplosive sul circuito, si tiene solo la massima, davanti al polo negativo (macchina armata coi piccoli condensatori) ad ogni scarica si vede uscire dal foro il detto pennellino coll'aspetto di un dardo luminoso, che ad una certa distanza dal cilindro si espande a fiocco.

« Le prove fatte col cilindro cavo, forato, posto nell'aria rarefatta, mostrano dunque che quando nel suo interno esiste aria rarefatta, comunicante colla esterna in un punto, può avvenire una scarica luminosa anche nello spazio interno, il quale nel caso di equilibrio elettrico, è sottratto all'azione delle cariche elettriche.

« Abbandono però la considerazione di questo fenomeno, per occuparmi ora soltanto delle scariche luminose esterne, quali sono quelle rappresentate nella fig. 1. Come si rileva da essa, tutt'attorno al conduttore si hanno delle scariche, che rappresentano in certa maniera il campo elettrico provocato dal conduttore, mostrando quale è la via seguita dalla elettricità che si scarica lateralmente nell'aria rarefatta o in altri termini indicano come si produce la convezione elettrica tutt'attorno al conduttore.

« Il fenomeno, osservato nel caso che la scarica massima sia al polo positivo, si riproduce anche colla massima distanza esplosiva tenuta all'altro polo della macchina, ma però in modo meno evidente. In quest'ultimo caso le scariche a forma di ombrello, delle due basi, si manifestano troppo deboli per essere bene distinte e solo le prove fotografiche le rendono visibili. Ciò almeno quando si usano i mezzi di cui posso disporre per le mie esperienze.

« Ho voluto esaminare quali modificazioni avvenissero nelle scariche laterali, quando variasse la forma del conduttore, e prima di tutto ricorsi ad un semplice disco fissato normalmente ad un conduttore di rame, nel suo centro. La fig. 2 dà la forma della scarica ottenuta. Le linee curve, a seconda delle quali si produce la scarica delle basi, mostrano la tendenza a riunirsi lateralmente, come le linee di forza dei due poli d'una lamina magnetica.

« Noto ora per sempre, che nelle figure schematiche che riproduco, sono segnate soltanto le parti luminose che risaltano in modo speciale sopra la rimanente parte del gas che diventa più debolmente luminoso.

« Nel caso di due dischi paralleli infilati sopra un asse comune, la scarica avviene allo stesso modo, solo le nappi luminose che si sviluppano fra i due dischi si respingono deformandosi; i loro tratti affacciati finiscono col correre parallelamente come indica la fig. 3.

« Se i due dischi sono molto ravvicinati, le due nappi interne si fondono insieme, provocando una luminosità assai più viva, che esce dallo spazio limitato dai dischi, mantenendosi però sempre distinta dall'involucro luminoso degli orli dei dischi stessi, quale si vede rappresentato nella fig. 3.

« Tanto se i dischi sono molto vicini, quanto se sono lontani, alle massime rarefazioni, specialmente toccando la parete del pallone racchiudente il conduttore, si può ottenere una scarica luminosa cilindrica assai intensa fra disco e disco.

« I fenomeni descritti si riproducono anche quando i conduttori imprigionati nei palloni ad aria rarefatta comunicano solo con uno dei poli della macchina, fra i quali avvengono le scariche.

« Analogamente, facendo comunicare un polo della macchina con uno dei capi del conduttore rinchiuso nel pallone (l'altro capo di esso terminando tutt'al più con una piccola sfera per togliere la dispersione) e l'altro polo derivandolo al suolo, i fenomeni si riproducono alla stessa maniera; solo sono tutto al più meno intensi.

« Ben diverso è il comportamento che si osserva fra le basi di due cilindri riuniti pei loro centri con un filo conduttore (fig. 4). In questo caso

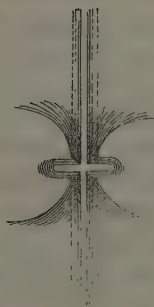


FIG. 2.

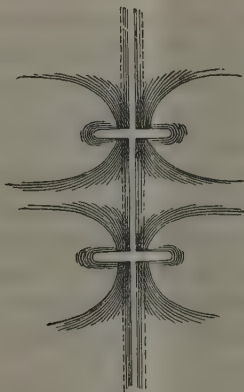


FIG. 3.

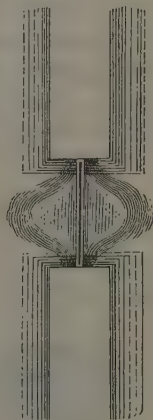


FIG. 4.

le nappe luminose che partono dal centro delle basi affacciate si riuniscono fra loro lasciando uno spazio centrale quasi oscuro, nel quale solo risalta la guaina luminosa avvolgente il filo di congiunzione dei cilindri.

« Più sopra è detto che i fenomeni finora descritti si manifestano anche ponendo uno solo dei capi del conduttore portante i dischi, in comunicazione con uno dei poli della macchina, mentre fra i due poli di questa avvengono le scariche.

« In seguito a tale osservazione ho pensato di introdurre una coppia di dischi, sostenuti da un conduttore, nel modo indicato dalla fig. 5, nell'interno di un pallone a due tubulature. (La superiore, di fronte al disco estremo, era quella posta in comunicazione colla macchina pneumatica).

« Ho incominciato le prove quando nell'interno del pallone esisteva qualche traccia di umidità, e quindi sebbene l'aria fosse cacciata da esso quasi completamente, v'era una certa pressione.

« Colla massima distanza esplosiva, al polo positivo, si vede che la scarica a nappe luminose, si forma attorno al disco inferiore; mentre attorno al superiore, libero da una parte, l'ombrello luminoso si manifesta solo sulla faccia rivolta al disco inferiore. Tali scariche sono però molto limitate, benchè abbastanza distinte. Le nappe luminose, del disco inferiore, partenti dalle due faccie, si riuniscono costituendo un unico involucro.

« Spingendo molto avanti la rarefazione (essendo il pallone perfettamente secco) alle scariche della macchina corrispondono delle scariche luminose cilindriche fra i due dischi, mentre il rimanente del pallone rimane quasi oscuro.

« Ho staccato dalla macchina il pallone a una pressione di circa 0,1 mm. Avendolo fissato, colla tubulatura attraversata dal conduttore di rame portante i dischi, al morsetto di un sostegno Bausen, all'atto delle scariche della macchina elettrica, il pallone si rende molto luminoso tutt'attorno ai dischi, mentre dal disco estremo, in corrispondenza al centro, e quasi normalmente ad esso si stacca un pennello intensamente luminoso, cilindrico, della sezione del filo di rame portante i dischi, e che va a percorrere la parte



FIG. 5.

assiale della seconda tubulatura del pallone. Tale pennello si mostra sensibilissimo all'azione dei conduttori circostanti, tantochè portando la mano alla distanza di 40 cm. circa, dal collo del pallone, si vede fortemente respinto. Nella fig. 5 è rappresentato mediante un fascio punteggiato, ma bisogna ricordare che esso si forma senza le altre apparenze luminose segnate nella figura stessa.

« *Prove col rocchetto di Ruhmkorff.* — Ho voluto vedere se i fenomeni fin qui considerati si possono avere impiegando il rocchetto di Ruhmkorff. Ricorsi all'uso dell'apparecchio delle dimensioni già citate in altra Nota, eccitato dalla corrente di 6 coppie Bunsen.

« Col cilindro a rete metallica ho ottenuto tutti i fenomeni descritti e qui varie volte richiamati, della Nota precedente. Tanto le scariche laterali, quanto la scarica luminosa interna si ottengono assai intense a seconda del segno della corrente eccitatrice del rocchetto. Altrettanto si dica per quanto fu esposto relativamente ai dischi.

« Non è senza interesse il ricordare che le apparenze luminose si ottengono tanto col conduttore (avviluppato dall'aria rarefata) intercalato nel circuito del rocchetto, con una grande distanza esplosiva, quanto stabilendo la



comunicazione di un estremo del conduttore stesso con una delle aste dello spinterometro, fra le quali avvengono le scariche del rocchetto.

« Nel caso dei dischi, gli ombrelli luminosi, come pure la scarica interna nella rete metallica, si ottengono più belli armando il rocchetto con un condensatore.

« È pure da notare che le nappe luminose che si formano attorno ai dischi, si manifestano specialmente con un determinato senso della corrente eccitatrice; coll'opposto, si forma invece molto bella la scarica cilindrica fra disco e disco.

« Coi dischi disposti come nella fig. 5, specialmente col rocchetto armato di condensatore, si ottiene molto evidente il fenomeno della fig. 5 ».

*Nota.* — Le figure schematiche riportate nella presente Nota, sono tolte dalle prove fotografiche dei fenomeni studiati. Le esperienze fin qui descritte dei fenomeni luminosi considerati nelle varie Note, sono state eseguite nel laboratorio di fisica della R. Università di Siena.

**Chimica.** — *Ricerche intorno alla composizione dell'essenza della Cochlearia Armoracia* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. GIOVANNI SANI, presentata dal Socio KÖRNER.

« I risultati avuti dall'Hofmann <sup>(2)</sup> nello studio dell'essenza di *Cochlearia Officinalis* facevano desiderare una nuova investigazione dell'essenza di Cren (*Cochlearia Armoracia*), inquantochè i lavori sinora eseguiti intorno a questo argomento datano tutti da un'epoca in cui un solo termine delle così dette essenze di senape era conosciuto. Ho intrapresa questa ricerca nella speranza di riscontrarvi una qualche nuova carbilammina. L'esperimento non ha confermato tale previsione, ma ha condotto al risultato non aspettato che l'essenza della *Cochlearia Armoracia* per composizione e proprietà è del tutto identica alla solfocarbilammina alilica della senape nera.

« L'essenza soltanto in piccola parte preesiste nella radice della *Cochlearia*, ma si forma in assai maggiore quantità colla macerazione nell'acqua in seguito ad una specie di fermentazione di un glucoside contenutovi. Per cui ho operato nel modo seguente:

« Le radici di Cren, raccolte durante l'autunno e l'inverno, furono smiuzzate e finamente contuse in un mortaio ed indi messe in macerazione con acqua in grandi matracci chiusi, mantenendo il tutto alla temperatura di 35°-40° per 24 ore. Un ripetuto trattamento con etere solforico elimina l'es-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chim. org. della R. Scuola Sup. di Agricoltura. Milano.

(2) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Vol. II, pag. 102, Vol. VI, pag. 508.

senza, che assieme ad una piccola quantità di solfo libero, rimane in seguito alla distillazione dell'etere sotto forma di un liquido di color bruniccio e d'un odore disgustoso. Questo liquido si ottiene nella quantità di 1 a 1 1/2 per mille della radice impiegata. Sottoposto alla distillazione, passa in massima parte tra 150° e 151° dando un liquido molto mobile, incolore, rifrangentissimo, di odore irritante agliaceo e che si altera all'aria specialmente nella luce, colorandosi in giallo. Il suo peso specifico, determinato col picnometro, fu trovato 1,038. All'analisi fornì i seguenti risultati:

gr. 0,238 di sost. diedero gr. 0,421 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,129 di H<sup>2</sup>O corrispondenti a carbonio p. c. 48,25 e idrogeno p. c. 5,46.

gr. 0,2538 di sost. diedero c.c. 31,5 di azoto a 15° e sotto 743,5<sup>mm</sup> di pressione, corrispondente ad azoto p. c. 14,44.

« Questi numeri conducono alla formola C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>NS che richiede p. c.

|   | calcolato | trovato |
|---|-----------|---------|
| C | 48,48     | 48,25   |
| H | 5,05      | 5,46    |
| N | 14,42     | 14,44.  |

« Per controllare questi risultati fu preparata la solfurea, facendo agire l'ammoniaca sull'essenza ottenuta. Il prodotto risultante purificato per cristallizzazione dall'alcool si presenta sotto forma di prismi splendenti incolori, fusibili a 70°. L'analisi condusse alla formola — C<sup>4</sup>H<sup>8</sup>N<sup>2</sup>S. Infatti:

gr. 0,327 di sost. diedero gr. 0,4946 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2052 di H<sup>2</sup>O corrispondenti a carbonio p. c. 41,22 e idrogeno 6,72; . . . . .

gr. 0,1144 di sost. diedero c.c. 24 di azoto a 15° e sotto la pressione di 753,5<sup>mm</sup> pari a 24,21 di azoto p. c. 24,21.

« Per C<sup>4</sup>H<sup>8</sup>N<sup>2</sup>S

|   | calcolato | trovato |
|---|-----------|---------|
| C | 41,38     | 41,22   |
| H | 6,89      | 6,72    |
| N | 24,13     | 24,21.  |

« Il dott. Artini ha gentilmente studiate le costanti cristallografiche di questa solfurea ed ha trovato perfetta identità colla tiosinammina ordinaria.

« L'insieme di questi fatti dimostra con ogni certezza la perfetta identità dell'essenza di *Cochlearia Armoracia* colla solfocarbilammina allilica e ottengono così nuova conferma sperimentale le conclusioni cui giunse il Winkler intorno all'esistenza di mironato potassico nella radice di quella pianta ».

**Chimica-fisica** — *Sul peso molecolare e sul potere rifrangente dell'acqua ossigenata* (¹). Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

**Peso molecolare dell'acqua ossigenata.**

« Intorno all'acqua ossigenata o biossido d'idrogeno si è molto lavorato in questi ultimi anni; ma riguardo al suo peso molecolare ben poco ancora è stato fatto.

« Dai risultati analitici già dati dal suo scopritore, il Thénard, si sapeva che questa sostanza conteneva una quantità doppia di ossigeno dell'acqua comune e che perciò la sua formola in equivalenti era  $\text{H O}_2$ . Questa formola poi nel sistema attuale dei pesi atomici divenne  $\text{H}_2 \text{O}_2$ , considerando veramente il composto come acqua ossigenata  $\text{H}_2 \text{O} + \text{O}$ .

« La formola più semplice sarebbe  $\text{H O}$ , ma questa in generale si escludeva stante la poca volatilità ed in considerazione di alcune reazioni che l'acqua ossigenata presenta. Gli autori più rigorosi (²) si limitano a dare all'acqua ossigenata la formola  $(\text{H O})_n$  senza pronunciarsi sul valore di  $n$ .

« La facilità con la quale l'acqua ossigenata si scompone non permetteva di determinarne la densità di vapore e quindi il suo peso molecolare.

« Fra i metodi, per stabilire questo peso molecolare, dei quali la scienza si è arricchita in questi ultimi anni, quello che meglio si presta per risolvere il problema è certo il metodo crioscopico. G. Tammann (³) servendosi appunto di esso fece delle ricerche con le quali giunse alla conclusione che all'acqua ossigenata spettasse la formola  $\text{H}_4 \text{O}_4$ .

« Il modo strano con il quale egli arrivò a questa conclusione, dati i suoi risultati sperimentali, mi spinse a rifare le osservazioni, circondandomi di tutte quelle precauzioni che credetti necessarie per evitare le cause d'errore dovute alla grande facilità di scomposizione dell'acqua ossigenata.

« Le soluzioni acquose di acqua ossigenata delle quali mi servii, o provengono dalla purificazione di quella già abbastanza pura del commercio, o vennero préparate dal biossido di bario e anidride carbonica e ulteriormente purificate. Dopo essermi accertato dell'assenza assoluta di acido cloridrico e cloruri precipitai l'acido carbonico o solforico insieme con poca allumina per mezzo dell'idrato di barite e eliminai le ultime tracce di idrato di bario con la corrispondente quantità di acido solforico.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(²) Richter-Piccini, pag. 92, edizione 1889.

(³) Zeitschrift für physikalische Chemie IV, 1889, pag. 441.

« L'acqua ossigenata così ottenuta era perfettamente neutra non conteneva nè cloruri, nè solfati, nè acido carbonico, nè barite e non lasciava residuo fisso. Venne concentrata dove occorreva sia congelandola e usando la porzione rimasta liquida come propone Hanriot <sup>(1)</sup>, sia al solito nel vuoto sull'acido solforico.

« Le determinazioni d'abbassamento del punto di congelazione vennero fatte con l'apparecchio e col termometro del Bekmann, usando una spirale di vetro per agitatore, perchè il platino provoca una scomposizione dell'acqua ossigenata per catalisi <sup>(2)</sup>.

« L'abbassamento termometrico è sempre la media, per lo meno, di tre determinazioni non mai più distanti fra loro di un centesimo di grado.

« Per ogni concentrazione feci due e talvolta tre determinazioni quantitative, cioè, prima e dopo il congelamento.

« Queste determinazioni vennero fatte pesando ogni volta la quantità di soluzione sulla quale si operava e titolando poi per mezzo del permanganato.

« I numeri ottenuti furono sempre o concordanti del tutto fra loro o differenti solo nei limiti degli errori d'osservazione: in questi casi si prese la media.

| gr. di acqua<br>ossigenata<br>in 100 gr.<br>d'acqua | Abbassamento<br>termometrico | Coefficiente<br>d'abbassamento | Abbassamento<br>molecolare<br>per H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 0.199                                               | 0.12                         | 0.603                          | 20.50                                                           |
| 0.337                                               | 0.20                         | 0.593                          | 20.16                                                           |
| 0.382                                               | 0.235                        | 0.615                          | 20,91                                                           |
| 0.452                                               | 0.265                        | 0.586                          | 19,92                                                           |
| 0.659                                               | 0.39                         | 0.591                          | 20,09                                                           |
| 0.662                                               | 0.40                         | 0.604                          | 20,53                                                           |
| 0.876                                               | 0.50                         | 0.570                          | 19,38                                                           |
| 1.139                                               | 0.65                         | 0.570                          | 19,38                                                           |
| 1.554                                               | 0.905                        | 0.582                          | 19,78                                                           |
| 2.338                                               | 1.35                         | 0.577                          | 19,61                                                           |
| 3 240                                               | 1,84                         | 0.567                          | 19,27                                                           |
| 3.295                                               | 1.88                         | 0.570                          | 19,38                                                           |

(1) Bull. Soc. Chim., anno 1885, XLIII, pag. 468.

(2) A questo riguardo giova ricordare che A. Piccini nella determinazione dell'ossigeno antozonico a mezzo del permanganato nei fluossipermodati osserva: che usando recipienti di platino si hanno numeri sempre più piccoli, e tanto più quanto maggiore (per un dato peso di sostanza) è il volume del liquido, ossia quanto maggiore è la superficie del metallo bagnato (A. Piccini: *Azione dell'acqua ossigenata sopra alcuni fluossisali e fluosali*. Ricerche dell'Istituto chimico di Roma. Anno 1890-91 pag. 56).



« Dai risultati sopra esposti si vede, come anzichè la formola  $H_4O_4$ , all'acqua ossigenata spetta la formola  $H_2O_2$ , perchè l'abbassamento molecolare nei limiti di concentrazione da me sperimentati corrisponde abbastanza bene al teorico, tenuto conto delle difficoltà dovute alla facilità di scomposizione, e delle oscillazioni che molte sostanze mostrano intorno al valore teorico dell'abbassamento molecolare.

« Ben diversi sono i risultati che ottenne G. Tammann. Egli sperimentò sopra otto soluzioni di concentrazioni tali che erano comprese fra 0,295 e 1,331 e trovò che i coefficienti d'abbassamento variavano tra 0,370 per la prima e 0,590 per l'ultima.

« Evidentemente da queste esperienze non si potrebbe dedurre alcuna conclusione sia in favore della formola  $H_2O_2$  sia in favore di quella  $H_4O_4$ .

« Infatti per la concentrazione minore si avrebbe un abbassamento molecolare di 12,58 e per la concentrazione massima di 20,06 per la formola  $H_2O_2$ ; per la formola doppia naturalmente abbassamenti molecolari doppi cioè 25,16 e 40,12.

« Però se qualche cosa si volesse dedurre sembrerebbe anzi che venisse in appoggio alla formola  $H_2O_2$ .

« Ecco invece come il Tammann giunse alla sua conclusione: trovò che le variazioni del coefficiente d'abbassamento non si potevano esprimere con una sola equazione, ma che se ne dovevano usar due; una per le soluzioni più diluite ed una per quelle più concentrate, la prima era  $\nu = 0,258 + 1,395 n$ , dove  $\nu$  rappresenta il coefficiente d'abbassamento e  $n$  il numero delle molecole per 1000 gr. d'acqua; la seconda  $\nu = 0,440 + 0,385 n$ .

« Le due rette rappresentate dalle due equazioni si incontrerebbero per una concentrazione  $n = 0,18$ .

« Prendendo l'equazione relativa alle soluzioni più diluite per  $n = 0$  ossia per una diluizione infinitamente grande si avrebbe  $\nu = 0,258$ . Il Tammann considera questo valore come il vero coefficiente d'abbassamento dell'acqua ossigenata in soluzione diluita; e poichè moltiplicando 0,258 per il peso molecolare corrispondente alla formola  $H_2O_2$  si avrebbe 8,79, metà circa dell'abbassamento teorico, così concluse che l'acqua ossigenata ha la formola  $H_4O_4$ .

« Questo modo di calcolare il coefficiente d'abbassamento per estrapolazione mi sembra strano, e non è a mia conoscenza che sia stato mai usato quando le differenze nei valori trovati sperimentalmente sono così forti; aggiungasi poi che il comportamento dell'acqua ossigenata nelle esperienze di Tammann sarebbe molto singolare, visto che il coefficiente d'abbassamento andrebbe scemando con la diluizione o in altri termini con l'aumentare della diluizione si farebbe maggiore la complessità molecolare, mentre accade sempre il contrario.

« Invece, come io ho esposto, salvo qualche piccola irregolarità il coefficiente d'abbassamento si mantiene abbastanza costante e accennerebbe piut-

tosto a diminuire con l'aumentare della concentrazione e coincide quasi con quello che si deduce dalle ultime determinazioni di Tammann, per le quali egli trovò 0,564 e 0,590 per le concentrazioni rispettivamente di 1,080 e 1,331.

« Non saprei spiegare le differenze notevoli che Tammann ha trovato per le soluzioni più diluite, a meno che egli non avesse usato di diluire volumetricamente una soluzione più concentrata senza accertarsi volta per volta del percentuale; nel qual caso è possibile che nelle manipolazioni la concentrazione sia diminuita e gli errori per quanto piccoli con l'aumentare della diluizione si sarebbero resi sempre più sensibili sul risultato finale. Potrebbe anche darsi che il Tammann avesse impiegato un agitatore in platino o avesse fatto i dosaggi in recipienti di platino.

### Potere rifrangente dell'acqua ossigenata.

« È noto che i polimeri hanno ordinariamente un potere rifrangente che va facendosi di mano in mano più elevato col crescere della condensazione molecolare: volli perciò vedere se l'acqua ossigenata corrispondesse alla somma del potere rifrangente dell'acqua comune più quello dell'ossigeno, confermando così per altra via e per soluzioni più concentrate il comportamento crioscopico.

« Ho determinato il potere rifrangente servendomi del metodo delle minime deviazioni prismatiche e facendo uso di uno spettrometro di J. Eiss di Vienna che il prof. Battelli mise gentilmente a disposizione di questo Istituto: questo strumento permette di far letture con la approssimazione di 10".

« Non avendo a mia disposizione un prisma per temperatura costante, dovetti accontentarmi di sperimentare alla temperatura ambiente e perciò non potei spingere la concentrazione oltre il 25 per 100 in causa della scomposizione che sopravveniva nelle diverse manipolazioni. Gli indici di rifrazione furono determinati rispetto alle righe  $\alpha - \beta - \gamma$  dello spettro dell'idrogeno e alla riga D del sodio.

« I pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4°; le pesate furono ridotte al vuoto.

« Il potere rifrangente specifico dell'acqua ossigenata fu dedotto da quello delle sue soluzioni mediante la nota equazione

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100 - p}{p}$$

dove R è la rifrazione specifica della sostanza disciolta (rispetto alla formola  $n$  o  $n^*$ ),  $R'$  è quella corrispondente alla soluzione,  $R''$  quella del solvente,  $p$  il percentuale della sostanza disciolta.

| Gr. di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>in 100<br>di soluzione | Temperatura | $d_4^{20}$ | $\mu_{H_2O}$ | $\mu_{H_2O_2}$ | $\mu_{H_2O_2}$ | (soluzione)<br>$\frac{\mu_{H_2O} - 1}{d}$ | (acqua ossig.)<br>$\frac{\mu_{H_2O} - 1}{d}$ | $P \frac{\mu_{H_2O}^2 - 1}{(\mu_{H_2O}^2 + 2)d}$ | (soluzione)<br>$\frac{\mu_{H_2O}^2 - 1}{(\mu_{H_2O}^2 + 2)d}$ | (acqua ossigenata)<br>$\frac{\mu_{H_2O}^2 - 1}{(\mu_{H_2O}^2 + 2)d}$ | $P \frac{\mu_{H_2O}^2 - 1}{(\mu_{H_2O}^2 + 2)d}$ | Dispersione<br>secondo Gladstone<br>$\frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O_2}}{d}$ |
|----------------------------------------------------------------|-------------|------------|--------------|----------------|----------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                                                                |             |            |              |                |                |                                           |                                              |                                                  |                                                               |                                                                      |                                                  |                                                                           |
| 7.98                                                           | 23.2°       | 1.02674    | 1.33560      | 1.33746        | 1.34162        | 1.34497                                   | 0.32686                                      | 9.20                                             | 0.20176                                                       | 0.16454                                                              | 5.59                                             | 0.00852                                                                   |
| 11.85                                                          | 23.3°       | 1.04625    | 1.34089      | 1.34228        | 1.34653        | 1.34973                                   | 0.32584                                      | 9.44                                             | 0.20055                                                       | 0.16751                                                              | 5.70                                             | 0.00708                                                                   |
| 14.50                                                          | 25.4°       | 1.05009    | 1.34027      | 1.34197        | 1.34601        | 1.34959                                   | 0.32404                                      | 9.47                                             | 0.19975                                                       | 0.16882                                                              | 5.74                                             | 0.00710                                                                   |
| 25.10                                                          | 23.2°       | 1.09438    | 1.34754      | 1.34967        | 1.35396        | 1.35792                                   | 0.31757                                      | 9.36                                             | 0.19536                                                       | 0.16661                                                              | 5.66                                             | 0.00824                                                                   |

$$\begin{aligned} \text{Valore medio di } P \frac{\mu_{H_2O} - 1}{d} &= 9.42 \\ \text{" " " } P \frac{\mu_{H_2O}^2 - 1}{(\mu_{H_2O}^2 + 2)d} &= 5.70 \\ \text{" " " } P \frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O_2}}{d} &= 0.00747 \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \text{dedotti dalle tre} \\ \text{ultime esperienze.} \end{array}$$

« Prendendo principalmente in considerazione, come più attendibili, i dati che si riferiscono alle tre soluzioni più concentrate si vede che il potere rifrangente specifico dell'acqua ossigenata resta presso a poco costante col variare della concentrazione; le variazioni che pure giungono a due unità nella terza decimale non sembrano seguire alcuna legge; tali variazioni che, pure essendo assai forti, rientrano in quelle ammesse come dovute ad errori d'osservazione dipendono probabilmente dalla natura della sostanza che si decompone con molta facilità essendosi operato a temperatura non tanto bassa. Ad ogni modo tanto per la formola  $n$  che per la formola  $n^2$  si hanno per la rifrazione molecolare numeri vicinissimi tra di loro.

« Per la formola  $n$  se dal valore dell'acqua ossigenata togliamo quello dell'acqua (5.96 secondo Brühl) noi abbiamo il numero 3.46 che corrisponde assai bene con la rifrazione atomica dell'ossigeno così detto aldeidico.

« Per la formola  $n^2$  da 5.70 togliendo 3.69 (potere rifrangente molecolare dell'acqua) si ha il numero 2.01 valore che è compreso tra 1.58 (ossigeno alcoolico) e 2.34 (ossigeno aldeidico).

« Anche quì le due formole sembrano non condurre agli stessi risultati; come del rimanente accade per l'acqua: per l'acqua il valore calcolato della rifrazione molecolare sarebbe secondo la formola  $n$  5.40, mentre quello trovato sperimentalmente è 5.96; per l'acqua ossigenata il valore calcolato sarebbe 8.2 men- il trovato è 9.42; c'è dunque un perfetto parallelismo.

« Tanto per l'acqua come per l'acqua ossigenata si avrebbe un perfetto accordo per la formola  $n$  mettendo in calcolo il valore dell'ossigeno aldeidico invece di quello alcoolico

| acqua              |            | acqua ossigenata     |            |
|--------------------|------------|----------------------|------------|
| Potere rifrangente | molecolare | Potere rifrangente   | molecolare |
| calcolato $H_2O''$ | trovato    | calcolato $H_2O_2''$ | trovato    |
| 6.00               | 5.96       | 9.40                 | 9.42       |

« Per la formola  $n^2$  il potere rifrangente molecolare dell'acqua coinciderebbe col valore calcolato adottando la rifrazione atomica dell'ossigeno così detto alcoolico, mentre per l'acqua ossigenata l'accordo non sarebbe così soddisfacente pur essendo sempre migliore che mettendo in calcolo l'ossigeno aldeidico (valore calcolato 6.76)

| acqua              |            | acqua ossigenata    |            |
|--------------------|------------|---------------------|------------|
| Potere rifrangente | molecolare | Potere rifrangente  | molecolare |
| calcolato $H_2O'$  | trovato    | calcolato $H_2O_2'$ | trovato    |
| 3.66               | 3.69       | 5.24                | 5.70       |

« Da tutto quanto ho esposto mi sembra che si possa concludere che l'acqua ossigenata si comporta otticamente come la somma di acqua ed ossigeno.

« Attenendosi ai dati forniti dalla formola  $n$  sembrerebbe che il valore dell'ossigeno fosse lo stesso nei due composti; acqua e acqua ossigenata; e cioè otticamente diverso da quello che dovrebbe corrispondere alle formole generalmente ammesse. Il valore però che si attribuisce a questo ossigeno è stato esclusivamente dedotto dallo studio dei composti organici e da un numero limitato di esperienze.

« La dispersione specifica dell'acqua ossigenata  $\left( \frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O_2}}{d} = 0.00747 \right)$

è minore di quella dell'acqua  $\frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O_2}}{d} = 0.00929$ . Da questi dati si calcolerebbe 0.0867 la dispersione atomica dell'ossigeno: il Gladstone aveva trovato  $\frac{(\mu_H - \mu_A)}{d} = 0.18$  per la dispersione atomica dell'ossigeno aldeidico e 0.10 per quella dell'ossigeno alcoolico.

« Esaminai anche lo spettro d'assorbimento della soluzione eterea della sostanza colorante azzurra che si forma per azione dell'acqua ossigenata sull'acido cromatico e che H. Moissan dimostrò non essere, come prima si credeva  $CrO_4$ , ma piuttosto un composto di acido cromatico e acqua ossigenata  $CrO_3 \cdot H_2O_2$ , (1). Usai soluzioni di varia concentrazione.

« Nello spettro si nota una banda d'assorbimento tre  $\lambda = 6,265$  e  $\lambda = 5,380$  con sfumature assai sensibili che vanno dall'arancione all'azzurro, il massimo d'intensità si trova tra  $\lambda = 6,046$  e  $\lambda = 5,617$  ».

(1) Jahresbericht ecc. Anno 1883 p. 373.

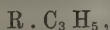


**Chimica.** — *Azione dell'acido nitroso sopra i composti non saturi* <sup>(1)</sup>. Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

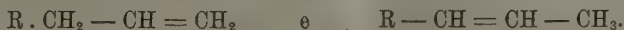
« Le ricerche che ho pubblicato l'anno scorso intorno all'eulite, mi hanno condotto ad ammettere, che questo interessante prodotto sia il perossido d'una diossima <sup>(1)</sup>. In seguito poi ho studiato il comportamento di varie sostanze organiche coll'acido nitrico e nitroso allo scopo di dare alle mie esperienze una estensione maggiore.

« In questa Nota mi limiterò ad accennare soltanto ad alcuni dei risultati a cui sono pervenuto, giacchè la descrizione anche sommaria di tutte le esperienze che ho eseguito sorpasserebbe di gran lunga lo spazio concessomi in questo periodico.

« Per azione dell'acido nitrico sull'acetonalacetone si ottiene una sostanza della formola  $C_6H_4N_2O_3$ , che è del pari molto probabilmente un perossido. Facendo reagire invece l'acido nitrico sull'acetofenonacetone, si ottiene un prodotto molto più complesso  $C_{22}N_4H_{18}O_{11}$ , che evidentemente proviene da due molecole del dichetone. Per analogo trattamento dell'etere isodeidroacetico, si ottiene il composto  $C_9H_9NO_5$ , che non ho creduto opportuno di studiare ulteriormente. Questi fatti, assieme a quelli trovati da altri sperimentatori, mostrano come sia differente il modo di agire dell'acido nitrico sui composti non saturi, e perciò mi sono limitato per ora a studiare segnatamente l'azione dell'acido nitroso sopra alcune sostanze non sature della serie aromatica della formola generale :

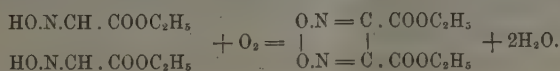


alle quali è specialmente dedicata la presente comunicazione. Questi corpi presentano a questo riguardo uno speciale interesse, giacchè possono esistere nella forma allilica ed in quella propenilica :

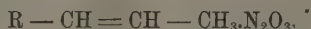


<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale dell'Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Nella serie grassa non erano ancora note sostanze prodotte dall'azione dell'acido nitrico, contenenti due residui della molecola del composto primitivo riuniti per mezzo del gruppo  $C_2N_2O_2$ ; recentemente però C. Cramer (Berl. Berichte, XXV, 713) che ha sottoposto a nuovo studio il cosiddetto etere ossimidoacetico di Pröpper, ottenuto per azione dell'acido nitrico sull'etere acetoacetico, ha trovato che esso è il perossido della diossima dell'etere diossitartrico, formatosi a spese di due molecole del vero etere ossimidoacetico :

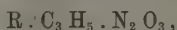


Le mie esperienze hanno bentosto dimostrato, che i composti della prima specie, contenenti cioè la catena allilica, non sono in grado di reagire con l'acido nitroso, mentre invece gli isomeri, a catena propenilica, facilmente l'addizionano per dare prodotti (nitrositi) della formola generale:

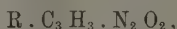


A tali sostanze appartengono i derivati ottenuti da Toennies dall'anetolo, da alcuni idrocarburi aromatici ed anche dall'amilene (1). L'esistenza del nitrosito d'amilene è stata però smentita da Wallach (2) ed io aggiungerò che ancora non è stabilita con sicurezza la costituzione degli idrocarburi, che, secondo Toennies, addizionano l'acido nitroso, giacchè non sempre la loro sintesi è sufficiente a provare la posizione dei doppi legami. Basti accennare a questo riguardo la formazione dell'acido crotonico dal cianuro d'allile (3).

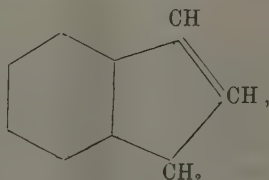
« Assieme ai nitrositi generalmente si ottengono altri corpi, che differiscono dai primi per una molecola d'acqua in meno. Queste ultime sostanze essendo assai più stabili, si formano più facilmente e sono perciò quelle che di preferenza ho studiato. L'isosafrolo, l'isometileugenolo, l'isapiolo, l'asarone, che contengono la catena laterale propenilica, danno tutti con acido acetico e nitrito sodico i nitrositi del tipo:



ed i derivati anidridici della forma:



mentre invece i composti allilici non reagiscono con l'acido nitroso. Nel primo caso si avverte subito un notevole riscaldamento della massa, che naturalmente non si manifesta nel secondo. *L'azione dell'acido nitroso offre perciò un mezzo assai semplice per distinguere se un composto non saturo della serie aromatica contiene la catena laterale allilica ovvero quella propenilica, ossia, molto probabilmente, se il doppio legame si trova in prossimità del residuo fenico. Della regola da me trovata, si potrà senza dubbio trarre partito per stabilire la posizione dei doppi legami nei composti parzialmente idrogenati della serie aromatica. Anche l'indene*



(1) Berl. Berichte, XI, 1511; XIII, 1845; XVII, 850; XX, 2982.

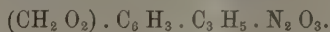
(2) Liebig's Annalen, 241, 291.

(3) Will und Körner, Liebig's Annalen 125, 273.

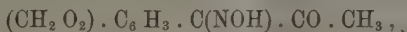
che dà, secondo Wallach, con l'acido nitroso un composto cristallino, contiene la lacuna vicino al gruppo benzolico. La costituzione dei nitrositi è stata determinata specialmente dal Wallach (1).

« Fra le diverse sostanze che, reagendo con l'acido nitroso, meritano uno studio speciale a questo riguardo, studio a cui intendo dare il più ampio sviluppo, ho scelto per ora l'isosaфроlo in vista massime del suo modico prezzo.

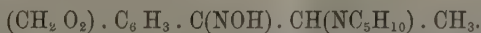
« Il *nitrosito dell'isosafrolo* ha la formola :



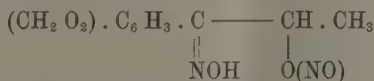
« Questa sostanza per trattamento con potassa dà l'isonitrosocetone :



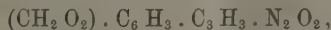
che, per ossidazione, passa a nitrile piperonilico. Trattato con piperidina, dà la nitrolammina :



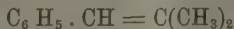
La costituzione del nitrosito deve essere quindi la seguente :



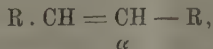
« Il *composto anidridico* della formola :



che si forma per azione dell'acido nitroso sull'isosafrolo assieme al nitrosito, può essere ottenuto da quest'ultimo per ebollizione con alcool, evidentemente per eliminazione d'una molecola d'acqua. Ma non tutti i nitrositi possono subire questa trasformazione ; l'isobutenilbenzolo :



ad esempio, dà soltanto il nitrosito e non può ottenersi il corrispondente composto anidridico. Ciò dimostra come alla formazione di quest'ultimo sia necessario che l'atomo di carbonio, che indicherò con  $\alpha$



sia unito ad un atomo d'idrogeno.

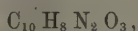
« Malgrado le ricerche di Toennies sul composto anidridico dell'anelolo, la costituzione di queste sostanze era ancora completamente oscura, ed io ho tentato perciò di determinarla. Ecco quali sono i fatti più importanti da me osservati in proposito :

« Per ossidazione con permanganato il composto anidridico ottenuto dall'isosafrolo, a seconda delle condizioni, dà l'acido piperonilico, l'acido piper-

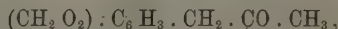
(1) Liebig's Annalen, 241, 288; 248, 161; 262, 324.

nilchetonico, oppure, altri prodotti non ancora completamente studiati. La formazione di questi due acidi prova che il residuo aromatico del safrolo è contenuto interamente nel derivato azotato. Esso si mostra, in generale, indifferente rispetto ai principali reattivi, come ad es. l'anidride acetica, gli acidi (cloridrico) e gli alcali, che lo lasciano inalterato oppure, insistendo, lo scompongono profondamente. Col bromo o l'acido nitrico concentrato si ottengono prodotti di sostituzione nel residuo fenico, col cloruro di zinco il nitrile piperonilico.

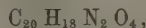
« I suoi derivati più interessanti sono quelli che si ottengono per riduzione. Lo stagno ed acido cloridrico, oppure il solfuro di fosforo, lo trasformano in una sostanza della formula :



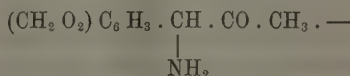
che contiene un atomo di ossigeno in meno del composto primitivo. Operando invece con zinco ed acido acetico, si ottengono differenti prodotti, tra cui il chetone:



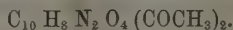
ed una sostanza



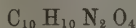
che si può considerare come un prodotto di condensazione di due molecole della base chetonica:



Per riduzione moderata, impiegando cioè non più della quantità necessaria di acido acetico, il composto anidridico addiziona una molecola d'idrogeno e si trasforma in una sostanza che contiene due ossidrilili perchè dà il diacetato:



Il prodotto idrogenato, per ossidazione con prussiato rosso, perde nuovamente una molecola d'idrogeno per rigenerare la sostanza primitiva. La costituzione di quest'ultima può essere facilmente spiegata quando si ammetta, che nella reazione dell'acido nitroso sopra l'isosafrolo, assieme al nitrosito, si formi anche il perossido di una diossima. Il prodotto di riduzione



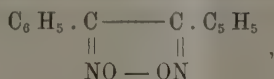
sarebbe perciò una delle corrispondenti diossime.

« Mentre la trasformazione delle diossime nei perossidi può effettuarsi, come nel caso mio con grande facilità, non era finora stata realizzata la reazione inversa ed i numerosi tentativi diretti a questo scopo da K. Auvers

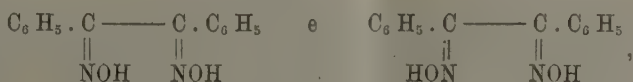


e Victor Meyer <sup>(1)</sup>, Beckmann <sup>(2)</sup>, Koreff <sup>(3)</sup>, Hollemann <sup>(4)</sup> ed altri diedero risultati negativi, perchè si ottennero sempre prodotti di una riduzione più profonda. Per dimostrare con sicurezza che il composto anidridico è realmente il perossido di una diossima era perciò necessario eseguire, nel modo da me praticato, la riduzione di perossidi di ben nota costituzione.

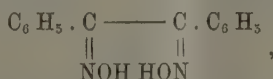
« A tale scopo ho scelto il perossido:



preparato dall'*α*-diossima del benzile. Ridotto con acido acetico e zinco nelle condizioni suaccennate, si forma in quantità pressochè teorica, la *γ*-benzil-diossima descritta da K. Auvers e V. Meyer <sup>(5)</sup>. Questo passaggio, che, in altre e svariatissime condizioni, finora non era stato effettuato, riesce quindi con la massima facilità quando, operando in soluzione alcoolica, si impieghi la quantità teorica di acido acetico. Anche per altri perossidi ebbi sempre ottimi risultati. È rimarchevole come per questa via, dalle due diossime del benzile:



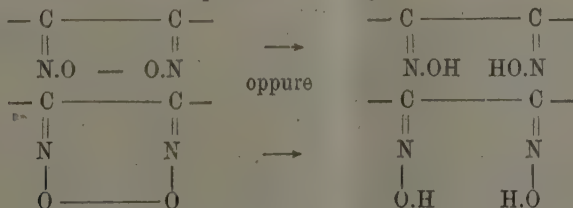
si passi alla forma meno stabile



che finora era stata ottenuta soltanto da una delle due monossime.

« Nella riduzione dei perossidi non viene dunque mutata la configurazione della molecola, e nelle diossime risultanti gli atomi di ossigeno conservano la stessa posizione, che avevano nei perossidi primitivi.

« Questo comportamento sta in buona armonia tanto con l'ipotesi di Hantzsch e Werner che con quella di V. Meyer:



(1) Berl. Berichte XXI, 784.

(2) Ibid. XXII, 1588.

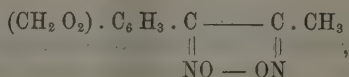
(3) Ibid. XIX, 183.

(4) Ibid. XX, 3359; XXI, 2837.

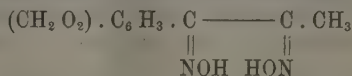
(5) Ibid. XXII, 705.

e la trasformazione da me trovata potrà senza dubbio venire applicata con vantaggio allo studio delle diossime stereoisomere. Inoltre è mia intenzione di giovarmi di questa metamorfosi per stabilire la costituzione di alcuni composti, che si formano per azione dell'acido nitrico sopra certe sostanze organiche, che contengono probabilmente il gruppo  $C_2 N_2 O_2$  (p. es. l'eulite).

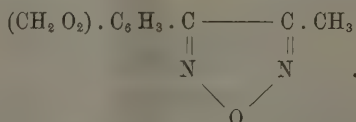
« Da quel che precede si è quindi condotti ad ammettere che la sostanza  $C_{10} H_8 N_2 O_4$ , ottenuta dall'isosafròlo per azione dell'acido nitroso sia il perossido :



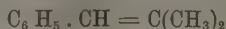
il quale per trattamento con zinco ed acido acetico passa alla diossima, che per analogia con quella ottenuta dal corrispondente derivato del benzile, avrà probabilmente la configurazione indicata dalla seguente formola :



Per semplice riscaldamento questa diossima si trasforma in un isomero. La sostanza  $C_{10} H_8 N_2 O_3$ , ottenuta dal perossido per riduzione con stagno ed acido cloridrico oppure con solfuro di fosforo, sarà probabilmente il corrispondente furazano (azossazolo) :



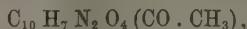
Ammettendo per il composto anidridico la costituzione suaccennata, si comprende poi facilmente come dall'idrocarburo :



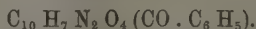
non si possa ottenere che il nitrosito.

« Accennerò infine ad una trasformazione che il perossido dell'isosafròlo subisce per trattamento con potassa alcoolica. Il prodotto che si ottiene ha la stessa formola ma proprietà diverse.

« Non addiziona bromo e perciò è improbabile che contenga doppi legami fra carbonio. È solubile negli alcali e da queste soluzioni viene precipitato dall'anidride carbonica. Con anidride acetica dà l'acetato :

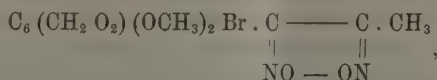


e con cloruro di benzoile di benzoilderivato

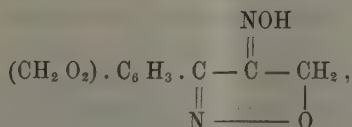


È necessario perciò ammettere che contenga un gruppo ossidrilico.

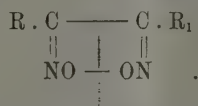
« Ossidato con permanganato dà nitrile piperonilico, e perciò deve contenere un azoto attaccato ad un atomo di carbonio, unito al nucleo aromatico. E siccome anche il perossido derivante dal *bromoisapiolo*:



che non contiene più idrogeni disponibili nel nucleo aromatico, viene trasformata senza difficoltà nel corrispondente isomero, ne consegue che un atomo d'idrogeno del gruppo metilico della catena laterale deve aver concorso alla formazione del gruppo ossidrilico. Tenendo conto di tutti questi fatti, è probabile che il composto in parola contenga un gruppo ossimico e che gli possa competere la formula:



secondo la quale sarebbe un isonitrosoisossazolone. L'azione degli alcali in soluzione alcoolica sui perossidi non è stata ancora studiata, evidentemente la catena deve venir dapprima scissa in questo senso:



Sulla natura dei prodotti, che in tal modo possono formarsi, avrà grande influenza la natura dei due radicali R ed R<sub>1</sub>. Mediante lo studio comparato dell'azione degli alcali sopra altri perossidi, mi propongo di risolvere questo problema, anche per raccogliere nuovi fatti, che servano a chiarire il comportamento dei composti, che gli ossidi d'azoto formano con le sostanze organiche ».

**Anatomia.** — *Sulla terminazione nervosa nei fusi muscolari e sul loro significato fisiologico* <sup>(1)</sup>. Nota preventiva del dott. ANGELO RUFFINI, presentata dal Socio GOLGI.

« I fusi muscolari hanno fornito fino ad oggi obbietto di studio a quasi tutti i più valenti istologi e già nella letteratura esistono numerose monografie sull'argomento, che io qui non posso passare in rassegna per restare nei limiti concessi ad una Nota preventiva. Mi piace per altro far notare come ad onta di tante osservazioni fatte, come dissi, da oculatissimi osservatori (mi baste-

<sup>(1)</sup> Dal laboratorio della Clinica medica di Bologna (prof. A. Murri).

rebbe ricordare solo i nomi di Rollet, Kühne, Kölliker, Bremer, Ranvier, Krause, Golgi) nessuno aveva finora veduto con precisione in qual maniera si termina la fibra nervosa dentro il fuso muscolare, mentre tutte le altre particolarità di struttura dei fusi stessi erano già quasi completamente stabilite. Ed io credo che a questa mancata cognizione debba specialmente attribuirsi il regnare delle più disparate e controverse opinioni circa il significato e la funzione dei fusi muscolari.

« L'argomento adunque è di un interesse capitale tanto per l'anatomia, quanto per la fisiologia ed è, a mio credere, l'unico che possa portare un po' di luce nuova e mettere sulla buona via per risolvere il difficile problema.

« Avendo sui principî del decorso anno scolastico 1890-91 istituito delle ricerche sulle alterazioni delle *piastre motrici* nella *tabes dorsalis*, mi venne fatto di condizionare alcuni preparati di fusi muscolari, nei quali già appariva chiarissima la terminazione delle fibre nervose, ma per essermi dipoi occupato in altre indagini non mi curai d'investigare più oltre intorno a questo argomento. Solo in questi ultimi tempi, studiando sui muscoli del gatto, ho potuto avere a mia disposizione una nuova serie di preparati di fusi muscolari molto chiari e dimostrativi. Dimodochè per ora le mie investigazioni si sono limitate ai fusi muscolari dell'uomo, del gatto adulto e del gatto neonato.

« Per queste ricerche ho adoperato il cloruro d'oro secondo il metodo di Fischer, come il più sicuro ed il più facile a mettersi in pratica.

« Con questa Nota non intendo porre in rilievo altro che il modo onde la fibra nervea termina dentro al fuso muscolare, lasciando in disparte certe particolarità di struttura dei fusi stessi che, o furono vedute solo da qualcuno degli osservatori o che non furono affatto notate da alcuno di essi. E volli corredare anche di tre figure questa Nota, per rendere meglio intelligibili le cose che andrò qui sotto esponendo e per fissare anche con precisione maggiore, nella mente di chi legge, l'immagine che offrono le terminazioni in discorso.

« Il modo di comportarsi della fibra nervea nel dare la terminazione nervosa dentro al fuso muscolare, non è uguale nell'uomo e nel gatto, abbenchè esistano fra loro molti punti di somiglianza. E si può dire in generale che nel gatto questa terminazione si fa in modo più semplice, mentre nell'uomo essa è talmente complicata che si può con molta difficoltà riuscire a darne una descrizione esatta e corrispondente al vero. Quindi comincerò a descrivere prima la terminazione nei fusi del gatto per passare poi a quella dell'uomo.

« Nel gatto adunque la terminazione nervosa ha la fisionomia di una vera e propria *piastra terminale*, molto lunga e che comprende tutta la larghezza del fuso. Di queste piastre in generale se ne osserva una per fuso, ma qualche volta ne ho visto anche due e ciò specialmente nei gatti neonati. Questa piastra terminale, veduta ad un piccolo ingrandimento, è molto simile alla terminazione



degli organi muscolo-tendinei del Golgi: se ne distingue per la lunghezza maggiore. A forte ingrandimento poi appare subito la grande differenza che passa fra loro per la maniera di comportarsi della fibra nervosa nei suoi intrecci finali.

« Una o più fibre nervose dopo aver perforato gl'invogli stratificati del fuso muscolare, viene a contatto colle piccole fibre muscolari striate poste nel centro del fuso e qui dopo un cammino più o meno lungo, ridottasi in puro cilindrasse, si divide e suddivide in mille guise; ognuna di queste divisioni si porta ad una fibra muscolare striata e vi si termina. Io ho potuto ridurre a tre tipi principali queste terminazioni finali della fibra nervosa, che chiamerò così: *terminazioni ad anelli, a spirali ed a fiorami*.

« Vediamo come ciò avviene.

Fig. I.

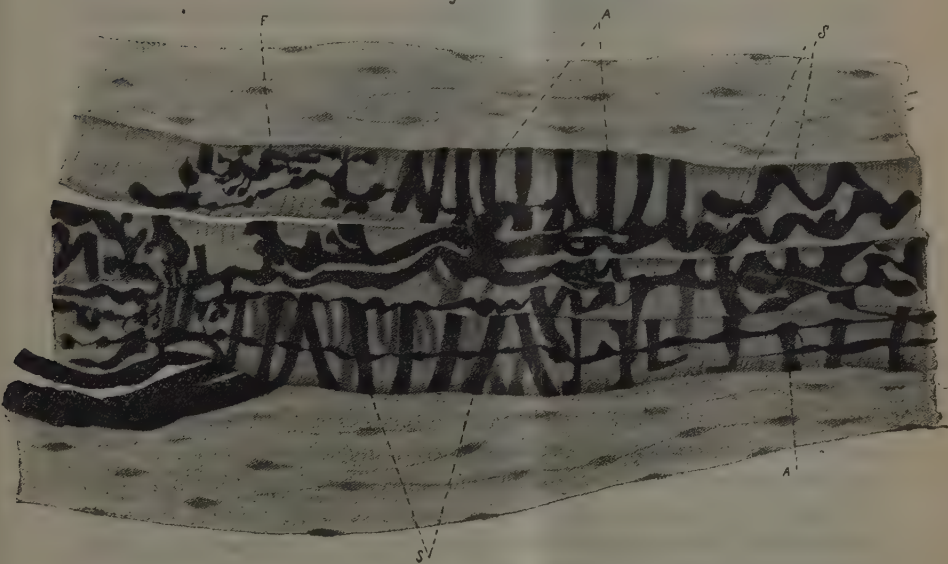


FIG. 1. Terzo medio di una piastra terminale in un fuso muscolare del gatto adulto.

S spirali = A/A anelli = F terminazione a fiorami. Prep. trattato con cloruro d'oro (Fischer) e conservato in glicerina. Ingrand. 450. (La fig. fu disegnata colla camera chiara Abbé-Zeiss).

« Ogni cilindrasse si porta adunque verso una fibra muscolare striata, ed appena l'ha raggiunta, l'avvolge e la cinge tutt'all'intorno per un certo tratto. Questo avvolgimento è quello che si fa nelle tre maniere suindicate. Tanto gli *anelli* che le *spirali* sono molto fitti nel centro della piastra e vanno poi man mano diradando agli estremi della piastra medesima, dove si osservano distintissimamente e direi anzi in modo schematico (fig. 1, s, A). Gli anelli possono trovarsi staccati qua e là nella piastra, oppure disposti in serie, com-

poste di un numero più o meno grande di essi (fig. 1, A'). Tanto gli anelli che le spirali possono trovarsi gli uni accanto alle altre nella stessa fibra, quindi, a mio giudizio, questo modo di terminazione si potrebbe chiamare *terminazione anulo-spirale*. E siccome il cilindro axis nel dare queste terminazioni anulo-spirali prende la forma di *nastro*, come chiaramente appare dalla fig. 1, così sarebbe anche più esatto chiamare le suddette terminazioni: *terminazioni a nastri anulo-spirali*.

« Oltre alle terminazioni a nastri anulo-spirali nelle piastre dei fusi esiste, come accennai, un'altra maniera di terminazione ed è quella a *fiorami*. Anche in questo caso la fibra pallida si avvolge attorno alla fibra muscolare striata, ma invece di essere nastroforme, si risolve in tanti ingrossamenti terminali, riuniti fra loro da dei sottilissimi filamenti nervosi. Questi ingrossamenti sono di diversa forma, ce n'è dei rotondi, a forma di cuore, di fogliolina, di clava ecc. sono disposti in modo che spesso sembrano dei ramoscelli di fiori (fig. 1, F; fig. 2, R) donde il nome di *terminazione a fiorami*. Nella piastra del fuso questa specie di terminazione si può trovare intercalata a quella a nastri anulo-spirali, ma generalmente essa osservasi dal lato prossimale della stessa piastra (fig. 1, F).

« La piastra terminale però non ha talvolta limiti così circoscritti, come appare dalla descrizione che io ne ho dato, ma dal lato prossimale ha, diremo così, un'appendice, la quale è costituita da una tra le fibre muscolari striate che seguita, per un tratto variabile secondo i casi, ad essere rivestita dalle espansioni terminali di una o più fibre pallide. Nei preparati che per ora ho a mia disposizione, ho visto che in questa fibra, costituente un'appendice dal lato prossimale della piastra, la terminazione si fa sempre a *fiorami*. Dal lato distale della piastra non ho mai osservato un fatto simile.

« Nei fusi muscolari dell'uomo le cose vanno diversamente. Anche in essi esiste una piastra terminale, ma si differenzia da quella che trovasi nei fusi del gatto pel modo di terminare della fibra pallida. Infatti qui troviamo subito un carattere differenziale nella grande compattezza degli estremi terminali dei cilindrassi nella formazione della piastra e non si osserva mai, almeno nei preparati che posseggo finora, quella terminazione a nastri anulo-spirali, così caratteristica dei fusi del gatto.

« Anche nell'uomo i ramoscelli terminali del cilindro dell'asse girano attorno alle fibre striate, ma terminano ad estremo rigonfiato, a mo' di tante palline, le quali sebbene somiglino a quelle che abbiamo visto nella terminazione a *fiorami* e che ho disegnato nella fig. 2, tuttavia se ne distinguono per un maggiore stipamento e per la formazione di una vera piastra terminale nei punti dove esse terminazioni si osservano.

« Nell'uomo è anche notevole un altro fatto, che cioè nei fusi muscolari oltre all'esserci una o più piastre ben demarcate e distinte, c'è tale una quantità di fibre nervose che corrono, girano, s'intrecciano lunghevolmente il fuso,

da rendere assai difficile il descrivere l'impressione che si riceve dalla loro immagine. Oltre a ciò in questi fusi esiste un numero rilevante di fibre striate con terminazioni a fiorami (fig. 2) e se ne trovano tanto dal lato prossimale quanto da quello distale della piastra.

« Io credo che questo fatto sia da ascrivere alla quantità rilevante di fibre nervee che penetrano nei fusi muscolari dell'uomo, mentre nel gatto, come si disse, ne penetrano sempre poche e da ciò la semplicità maggiore nella quantità e forse anche nella qualità delle terminazioni.

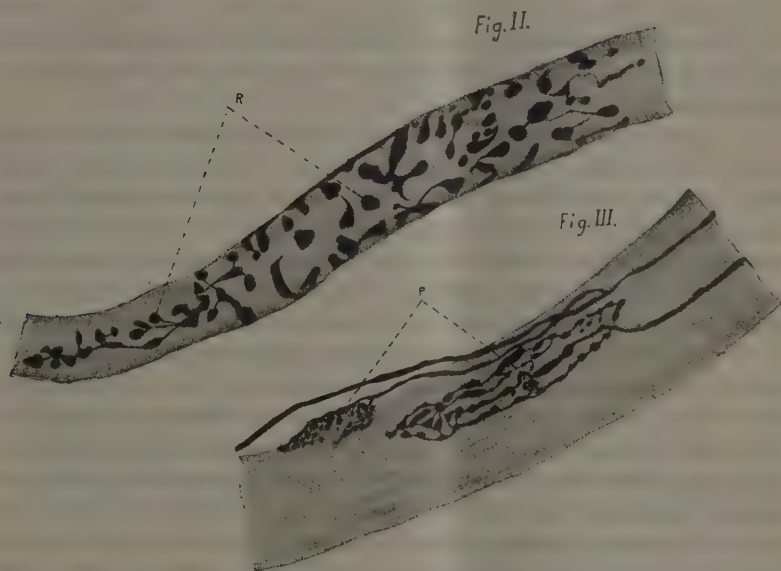


FIG. 2. Una fibra muscolare striata nei fusi muscolari dell'uomo, con terminazione a fiorami. R rigonfiamenti terminali del cilindrasso. Prep. trattato con cloruro d'oro (Fischer) e conservato in glicerina. Ingrand. 450. (La figura fu disegnata colla camera chiara Abbé-Zeiss).

FIG. 3. Due piastrine terminali che si trovarono lungo le fibre muscolari striate di un fuso muscolare di gatto adulto.

P piastrine terminali. Prep. trattato come il precedente. Ingrand. 450. Disegnato come sopra.

« Oltre a queste terminazioni, diremo così, tipiche, ben distinte, si trovano (sempre nell'uomo) qua e là lungo le fibre striate dei piccoli intrecci, delle piastrine più o meno grandi ed isolate che si direbbero piastre rudimentali. Di queste solo qualche volta ne ho trovato anche nel gatto e ne volli dare qui un'immagine nella fig. 3.

« Se poi tanto nell'uomo che nel gatto tutte queste specie di terminazioni si facciano solo attorno alle fibre muscolari striate, senza che i cilindrassi terminali le perforino, od anche si terminino dentro la sostanza contrattile stessa, io non potrei dire per ora; credo però che tale questione potrà

facilmente risolversi praticando dei tagli trasversali in corrispondenza delle terminazioni in discorso.

« Ciò è quanto posso per ora asserire intorno alla morfologia delle terminazioni nervose nei fusi muscolari dell'uomo e del gatto. In avvenire allargherò le mie ricerche non solo nelle due classi di animali già studiati, ma anche in altre classi e specialmente nei rettili dove si trovano i cosiddetti *fusi semplici*, per vedere se collo stesso metodo potranno osservarsi particolari diversi da quelli finora conosciuti e descritti.

« Questi fatti potrebbero, a mio giudizio, portarci a concludere già qualche cosa di diverso da quello che si riteneva finora intorno al significato dei fusi muscolari.

« L'opinione fino ad oggi più accetta alla maggioranza degli istologi, era quella di ritenere i fusi come fibre muscolari in via di sviluppo. Però, debbo dirlo ad onor del vero, tale opinione non è mai stata confortata dalla osservazione di fatti positivi, neppure per quel tanto che bastasse a farla ritenere una opinione probabile. Si invocò, è vero, come prova, la sottigliezza delle fibre muscolari striate, l'essere esse munite di una grande quantità di nuclei ecc., ma queste non erano evidentemente prove sufficienti, delle quali non si poterono valer molto neppure gli stessi sostenitori della teoria in discussione; per cui questa opinione è restata sempre nel vasto campo delle possibilità. E questo mio modo di giudicare viene moltissimo avvalorato dalle parole colle quali uno dei sostenitori della vecchia teoria, il prof. Trinchese, finisce la seconda Nota pubblicata intorno a questo argomento, parole che suonano precisamente così: « Non è stata ancora dimostrata vera l'affermazione di Bremer, secondo la quale i fusi sarebbero fibre o fasci di fibre muscolari in via di sviluppo. La cosa mi sembra molto probabile; *ma finchè non si sieno trovate le fasi di transizione tra le fibre muscolari adulte ed i fusi, nulla si può affermare con sicurezza circa la natura di questi organi* ».

« Il non essere mai state trovate queste fasi di transizione, è già una prova se non ottima almeno buona per concludere che anche da ulteriori osservazioni si sarebbe poco potuto sperare. Veramente una simile deduzione, in tesi generale, è lungi dall'essere una buona ragione, ma a me pare che nel caso speciale potrebbe diventar tale quando si ponessero a raffronto la difficoltà non grande della ricerca, col valore indiscutibile di quelli che la praticarono.

« Però io son lungi dal voler sostenere la mia tesi con un simile fondamento. Gli argomenti che io pongo a base della mia opinione sono alcuni fatti già conosciuti e quelli da me stesso rilevati.

« L'essere i fusi circondati tutt'all'esterno da un certo numero di guaine concentriche, simili in tutto a quelle che si osservano nei corpuscoli del Pa-



cini; l'immutabilità nella forma e struttura delle fibre muscolari anche nella vita adulta; i caratteri morfologici generali dei fusi che, tranne nei rettili, si conservano quasi sempre identici nelle diverse specie di animali; il trovarsi in connessione cogli organi muscolo-tendinei del Golgi, come dimostrò il Cattaneo e come anch'io ho visto qualche volta nei gatti neonati; il trovarsi spessissimo molto vicino agli organi muscolo-tendinei, come a me è accaduto vedere in molti casi; la presenza, finalmente, nel loro interno di vere e proprie piastre terminali ben sviluppate e la presenza anche di altre forme di terminazioni nervose del tutto speciali ed individualizzate, sono tanti e tali argomenti che non si potrebbe quasi desiderarne di più per formulare un giudizio di grandissima probabilità e direi anzi di certezza.

« Io credo adunque che i fusi muscolari debbano ritenersi come speciali organi nervosi terminali.

« E se si volesse anche giudicare alla stregua di concetti di analogia morfologica, bisognerebbe ammettere che tali fusi muscolari debbano essere organi nervosi deputati a qualche peculiare funzione di senso, per la grande somiglianza che le terminazioni del fuso hanno con altre terminazioni nervose per le quali fu già provata la natura sensitiva. Ma questo mio ultimo giudizio resta per ora nel campo delle probabilità, mancando a tale proposito fatti sperimentali ed anatomo-patologici.

« Da tutto quello che son venuto dicendo fin qui, mi pare poter trarre le seguenti conclusioni:

« 1. Nei fusi muscolari dell'uomo e del gatto si trovano delle vere e proprie piastre terminali, a pieno sviluppate ed aventi caratteri del tutto speciali.

« 2. Nel gatto la terminazione si fa attorno alle fibre muscolari striate del fuso, in modo che il cilindrasse, diventato nastriforme, avvolge le fibre striate o spiralmente o ad anelli, per cui a me sembrò giusto chiamare questo modo di terminare: *terminazione a nastri anulo-spirali*. Vicino a questa maniera di terminare poi ne troviamo un'altra che io chiamai *terminazione a fiorami*.

« 3. Nello stesso gatto oltre ad una vera piastra terminale esistono altre terminazioni che le fanno come di appendice; queste terminazioni vengono fatte anch'esse attorno ad una fibra muscolare striata in quella maniera che chiamai *terminazione a fiorami*.

« 4. Nell'uomo esistono anche una o più piastre terminali e la fibra pallida nel costituirle si avvolge pure attorno alle fibre striate, ma si termina sempre con dei numerosissimi rigonfiamenti, simili a pallini; per cui la piastra assume una fisionomia assai particolare.

« 5. Anche nell'uomo, oltre alle piastre terminali, troviamo delle fibre muscolari di appendice con terminazioni *a fiorami*, ma in molto maggior numero che nel gatto.

« 6. Oltre alle descritte forme di terminazioni, tanto nell'uomo che

nel gatto, esistono, lungo le fibre muscolari striate del fuso, dei piccoli intrecci o piastrine isolate che si direbbero piastre rudimentali.

« 7. Tenendo conto finalmente di alcuni caratteri morfologici speciali dei fusi muscolari e delle particolari e numerose terminazioni trovate nel loro interno, si è autorizzati a ritenerli quali speciali organi nervosi a funzione ignota e non più come fibre o fasci di fibre muscolari in via di sviluppo ».

## PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia la dolorosa notizia della morte del prof. RICCARDO DE PAOLIS, avvenuta in Roma il 25 giugno 1892; apparteneva il prof. De Paolis all'Accademia, come Corrispondente, sino dal 31 dicembre 1883.

## CONCORSI A PREMI

Elenco dei lavori presentati per concorrere al premio Santoro  
*per una scoperta o invenzione nel campo dell'elettrotecnica.*

Scadenza 30 giugno 1892.

1. APOLLONI GIULIO M. *Trasformatore universale* (ms.).
2. ARNÒ RICCARDO. *Campo elettrico rotante per mezzo di differenze di potenziali alternative ecc.* (ms.).
3. CICERO LUIGI e BONFILI SCIPIONE. *Pila elettrica Cicero* (ms.).
4. MARINI SISINIO. *Musicografo* (ms.).
5. MENGARINI FLAVIO. 1) *Depurazione rapida degli alcool per mezzo dell'elettricità* (st.). 2) *Riduzione dell'acido acetico nel vino per mezzo dell'idrogeno nascente* (st.).
6. PINNA RAFFAELE. *Applicazione delle correnti elettriche alla concia delle pelli* (ms.).
7. ROSATI TITO. *Generatore magneto-elettrico ad armatura fissa* (ms.).
8. ANONIMO: *Da ubi consistam ecc. Nuovo sistema di macchine da sostituire alle dinamo* (ms.).

## CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La Società Reale di Londra; la R. Società zoologica di Amsterdam; le Società filosofiche di Cambridge e di Filadelfia; le Società di scienze naturali di Emden e di Brunn; il Museo britannico di Londra; il Museo di zoo-

logia comparata di Cambridge Mass.; le Università di Upsala, di Lund e di California; la Biblioteca Reale di Berlino; l'Osservatorio di S. Fernando.

Annunciarono l'invio delle proprie pubblicazioni:

Il R. Istituto Orientale di Napoli; la Società zoologica di Londra; l'Ufficio centrale per la misura del grado, di Berlino.

## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*dal 4 giugno al 3 luglio 1892.*

*Antoine Ch.* — Chaleur totale des vapeurs. Paris, 1892. 8°.

*Id.* — Sur l'équation caractéristique de diverses vapeurs. Paris, 1892. 4°.

*Arrigoni degli Oddi E.* — Cenni sulla raccolta ornitologica del R. Istituto tecnico di Bergamo. — Aberrazioni nel colorito del piumaggio (uccelli italiani). Padova, 1892. 8°.

*Id.* — Su di un *Monachus Atricapillus* (L.) a becco anomalo. Padova, 1892. 8°.

*Delgado J. F. N.* — Fauna silurica de Portugal. Descrição de uma forma nova de trilobite, lichas (uralichas) Ribeiroi. Lisboa, 1892. 4°.

*De Toni G. B.* — Alghe dell'Abissinia raccolte nel 1891 del prof. D. Penzig. Padova, 1892. 8°.

*Id.* — Sylloge algarum omnium hucusque cognitarum. Vol. I, 1, 2; II, 1, 2. Patavii, 1889-92. 4 voll. in 8°.

*Id. e Levi D.* — Flora algologica della Venezia. Venezia, 1892. 8°.

Documents relatifs à l'unification de l'heure et à la législation du nouveau mode de mesurer le temps. Ottawa, 1891. 8°.

*D'Ovidio E.* — Formole relative alla forma binaria del sesto ordine. Torino, 1892. 8°.

*Ermacora G. B.* — Contribuzioni allo studio del Campo di Faraday. Una supposta contraddizione di Maxwell, e schema di una teoria della gravitazione. Milano, 1892. 8°.

*Groth L. A.* — Concia delle pelli col sussidio della elettricità. Torino, 1892. 8°.

*Harrington M. W.* — Notes on the climate and meteorology of Death Valley, California. Washington, 1892. 8°.

*Helmholtz H. v.* — Das Princip der kleinsten Wirkung in der Elektrodinamik. Berlin, 1892. 8°.

*Lemoine E.* — Étude sur une nouvelle transformation dite transformation continue. Gand, 1892. 8°.

*Id.* — Sur les transformations systématiques des formules relatives au triangle.—

- Transformation continue. — Divers résultats concernant la géométrie du triangle. Paris, 1891. 8°.
- Lemoine E.* — Sur les triangles orthologiques et sur divers sujets de la géométrie du triangle. Paris, 1890. 8°.
- Id.* — Sur une transformation relative à la géométrie du triangle. Paris, 1891. 8°.
- Id.* — Trois théorèmes sur la géométrie du triangle. Paris, 1891. 4°.
- Mantovani P.* — Le Discohelix Plioceniche e descrizione di una specie nuova. Livorno, 1892. 8°.
- Marchand J.* — Sur la rectification des arcs des courbes dites limaçons de Pascal. S. 1. 1892. 8°.
- Norske (Den) Nordhavs-Expedition 1876-78. XXI. Zoologi. — *Danielssen.* Crinoida. — *Id.* Echinida. Christiania, 1892. 4°.
- Omboni G.* — Frutto fossile di Pino (*Pinus priabonensis* n. sp.) da aggiungersi alla flora terziaria del Veneto. Venezia, 1892. 8°.
- Palmieri L.* — Sull'elettricità negativa dell'atmosfera a ciel sereno. Napoli, 1892. 4°.
- Pezzettì P.* — I fondamenti matematici per la critica dei risultati sperimentali ecc. Genova, 1892. 8°.
- Raina M.* — Calendario astronomico di Milano per l'anno 1893. Milano, 1892. 8°.
- Id.* — Sull'escursione diurna della declinazione magnetica a Milano in relazione col periodo delle macchie solari. Milano, 1892. 8°.
- Saccardo P. A.* — Sylloge fungorum omnium hucusque cognitorum. Vol. X. Supplementum universale. Patavii, 1892. 8°.
- Salvaña y Comas J.* — Elogio fúnebre del Dr. D. Fructuoso Plans y Pujol. Barcelona, 1892. 8°.
- Stossich M.* — I Distomi degli uccelli. Trieste, 1892. 8°.
- Id.* — Nuova serie di elminti veneti raccolti dal D. P. Alessandro C.° Ninni. Zagreb, 1891. 8°.
- Tassoni L.* — Giovane radice di *cynara cardunculus* L. Alessandria, 1892. 8°.
- Trémols y Borrel F.* — Necrologia del D. Antonio Sanchez Comendador y Pagniucci. Barcelona, 1892. 8°.
- Valenti G.* — Intorno ad una anomalia di sviluppo dell'ovo umano. Perugia, 1892. 8°.
- Valentini C.* — Forma delle briglie. Milano, 1892. 8°.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 17 luglio 1892.*

~~~~~

**Matematica.** — *Sulle deformazioni infinitesime delle superficie flessibili ed inestendibili.* Nota del Corrispondente LUIGI BIANCHI.

I.

*Le formole di Weingarten.*

« Per l'oggetto della presente Nota occorre dapprima riassumere le formole generali relative alla teoria delle deformazioni infinitesime date da Weingarten nel volume 100 del Giornale di Crelle.

« Sia  $S$  una superficie arbitraria, riferita ad un sistema  $(u, v)$  di coordinate curvilinee. Indichiamo con  $x, y, z$  le coordinate di un punto mobile su  $S$ , con  $X, Y, Z$  i coseni di direzione della normale e poniamo

$$(1) \quad dX^2 + dY^2 + dZ^2 = edu^2 + 2fdudv + gdv^2$$

$$(2) \quad -(dx dX + dy dY + dz dZ) = Ddu^2 + 2D' du dv + D'' dv^2.$$

« Supponiamo che la  $S$  subisca una deformazione infinitesima, che non ne cangi l'elemento lineare, e per ogni punto  $P \equiv (x, y, z)$  della superficie indichiamo con

$$\varepsilon X_0, \varepsilon Y_0, \varepsilon Z_0,$$

ove  $\varepsilon$  è una costante infinitesima, le componenti secondo gli assi dello spostamento che riceve il punto  $P$ . La ricerca delle funzioni incognite  $x_0, y_0, z_0$

viene ridotta da Weingarten a quella di un'unica funzione  $\varphi(u, v)$ , di carattere invariantivo, che egli chiama la *Verschiebungsfunktion* <sup>(1)</sup> e che qui diremo la *funzione caratteristica*.

\* Nota la funzione  $\varphi$  si hanno per quadratura  $x_0, y_0, z_0$  dalle formole:

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\partial x_0}{\partial u} = \frac{D \left( X \frac{\partial \varphi}{\partial v} - \varphi \frac{\partial X}{\partial v} \right) - D' \left( X \frac{\partial \varphi}{\partial u} - \varphi \frac{\partial X}{\partial u} \right)}{\sqrt{eg - f^2}} \\ \frac{\partial x_0}{\partial v} = \frac{D' \left( X \frac{\partial \varphi}{\partial v} - \varphi \frac{\partial X}{\partial v} \right) - D'' \left( X \frac{\partial \varphi}{\partial u} - \varphi \frac{\partial X}{\partial u} \right)}{\sqrt{eg - f^2}} \end{cases}$$

e dalle analoghe per  $y_0, z_0$ . Indicando poi con

$$\varphi_{11}, \varphi_{12}, \varphi_{22}$$

le *derivate seconde covarianti* <sup>(2)</sup> della  $\varphi$  rapporto alla forma differenziale (1), cioè ponendo

$$\begin{cases} \varphi_{11} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} - \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{\partial \varphi}{\partial u} - \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \\ \varphi_{12} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u \partial v} - \left\{ \begin{matrix} 12 \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{\partial \varphi}{\partial u} - \left\{ \begin{matrix} 12 \\ 2 \end{matrix} \right\} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \\ \varphi_{22} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} - \left\{ \begin{matrix} 22 \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{\partial \varphi}{\partial u} - \left\{ \begin{matrix} 22 \\ 2 \end{matrix} \right\} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \end{cases}$$

ove i simboli di Christoffel  $\left\{ \begin{matrix} r_i \\ s \end{matrix} \right\}$  s'intendono calcolati per la forma differenziale (1), la funzione caratteristica  $\varphi$  deve soddisfare alla equazione di 2° ordine

$$(4) \quad D(\varphi_{22} + g\varphi) - 2D'(\varphi_{12} + f\varphi) + D''(\varphi_{11} + e\varphi) = 0.$$

\* Inversamente ogni soluzione  $\varphi$  della (4) è funzione caratteristica di una deformazione infinitesima della S. Questa è un puro movimento solo quando si assuma

$$\varphi = aX + bY + cZ,$$

con  $a, b, c$  costanti.

<sup>(1)</sup> Questa funzione  $\varphi$ , come ha osservato il prof. Volterra, ha un significato cinematico molto semplice. Essa rappresenta la componente secondo la normale della rotazione subita da un elemento superficiale di S. Cf. la Nota di Volterra in questi Rendiconti 6 aprile 1884.

<sup>(2)</sup> Gregorio Ricci, *Derivazioni covarianti e controvarianti*. Padova, 1888.

« Per le variazioni  $\delta D$ ,  $\delta D'$ ,  $\delta D''$  subite da  $D$ ,  $D'$ ,  $D''$  dopo la deformazione, Weingarten stesso ha date le formole (1):

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta D &= \frac{\varepsilon}{\sqrt{eg - f^2}} \left[ D'(\varphi_{11} + e\varphi) - D(\varphi_{12} + f\varphi) \right] \\ \delta D' &= \frac{\varepsilon}{\sqrt{eg - f^2}} \left[ D'(\varphi_{12} + f\varphi) - D(\varphi_{22} + g\varphi) \right] \\ \delta D' &= \frac{\varepsilon}{\sqrt{eg - f^2}} \left[ -D'(\varphi_{12} + f\varphi) + D''(\varphi_{11} + e\varphi) \right] \\ \delta D'' &= \frac{\varepsilon}{\sqrt{eg - f^2}} \left[ D''(\varphi_{12} + f\varphi) - D'(\varphi_{22} + g\varphi) \right] \end{aligned} \right.$$

## II.

### *Superficie associate.*

« Consideriamo una deformazione infinitesima della superficie  $S$ , di cui  $\varphi$  sia la funzione caratteristica. Se indichiamo con

$$\bar{\varphi} = Xx + Yy + Zz$$

la distanza del piano tangente della superficie  $S$  dall'origine, per le formole di Weingarten relative alle coordinate tangenziali (2), si ha

$$-D = \bar{\varphi}_{11} + e\bar{\varphi}, \quad -D' = \bar{\varphi}_{12} + f\bar{\varphi}, \quad -D'' = \bar{\varphi}_{22} + g\bar{\varphi};$$

colla sostituzione di questi valori la (4) diventa

$$(4^*) \quad (\bar{\varphi}_{11} + e\bar{\varphi})(\varphi_{22} + g\varphi) + (\bar{\varphi}_{22} + g\bar{\varphi})(\varphi_{11} + e\varphi) - \\ - 2(\bar{\varphi}_{12} + f\bar{\varphi})(\varphi_{12} + f\varphi) = 0,$$

formola simmetrica rapporto a  $\varphi$ ,  $\bar{\varphi}$ . Ne segue che per la superficie  $\bar{S}$  involuppo del piano

$$\xi X + \eta Y + \zeta Z = \varphi,$$

ove  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  indicano le coordinate correnti, la  $\bar{\varphi}$  sarà funzione caratteristica di una deformazione infinitesima.

« Essendo poi  $\bar{D}$ ,  $\bar{D}'$ ,  $\bar{D}''$  le quantità analoghe a  $D$ ,  $D'$ ,  $D''$  costruite per la superficie  $\bar{S}$ , avremo

$$-\bar{D} = \varphi_{11} + e\varphi, \quad -\bar{D}' = \varphi_{12} + f\varphi, \quad -\bar{D}'' = \varphi_{22} + g\varphi,$$

talchè la (4\*) può scriversi

$$(6) \quad D\bar{D}'' + D''\bar{D} - 2D'\bar{D}' = 0,$$

(1) Sitzungsberichte der K. Akademie zu Berlin, 28 Januar, 1886.

(2) Vedi Knoblauch, *Allgemeine Theorie der krummen Flächen*, § 30.

cioè l'invariante simultaneo delle due forme differenziali

$$D du^2 + 2D' du dv + D'' dv^2, \quad \bar{D} du^2 + 2\bar{D}' dd dv + \bar{D}'' dv^2$$

è nullo. Le due superficie  $S, \bar{S}$  si corrispondono punto per punto *per parallelismo delle normali* e il significato geometrico della (6) consiste visibilmente in ciò che alle linee assintotiche dell'una superficie corrisponde sull'altra un sistema di linee a tangenti coniugate. Questa relazione geometrica è caratteristica delle coppie di superficie qui considerate, come si dimostra risalendo dalla (6) alla (4). Se diciamo adunque *associate* due superficie, che si corrispondano punto a punto per parallelismo delle normali, quando alle linee assintotiche della prima corrisponda sulla seconda un sistema coniugato (il che porta inversamente che alle linee assintotiche della seconda corrisponde un sistema coniugato sulla prima) abbiamo il risultato:

« In ogni coppia di superficie associate  $S, \bar{S}$  la distanza del piano tangente dell'una superficie dall'origine, è funzione caratteristica di una deformazione infinitesima dell'altra.

### III.

*Sistema coniugato che si conserva nella deformazione.*

« Ricerchiamo ora quel sistema coniugato che dopo la deformazione infinitesima considerata della  $S$  si conserva coniugato. Esso si otterrà integrando l'equazione differenziale di 1° ordine e di 2° grado in  $\frac{du}{dv}$ , che risulta eguagliando a zero il Jacobiano delle due forme differenziali quadratiche

$$Ddu^2 + 2D' du dv + D'' dv^2 \\ (D + \delta D) du^2 + 2(D' + \delta D') du dv + (D'' + \delta D'') dv^2.$$

« Osservando le (5) troviamo subito per questa equazione

$$(q_{11} + eq) du^2 + 2(q_{12} + f\varphi) du dv + (q_{22} + g\varphi) dv^2 = 0,$$

ovvero

$$\bar{D} du^2 + 2\bar{D}' du dv + \bar{D}'' dv^2 = 0,$$

che per la superficie associata  $S$  rappresenta l'equazione differenziale delle assintotiche. Ne segue:

« In ogni coppia di superficie associate in una deformazione infinitesima, alle assintotiche dell'una corrisponde



sull'altra quel sistema coniugato, che si conserva coniugato dopo la corrispondente deformazione (1),

« Questi risultati conducono poi immediatamente a stabilire il teorema:

« Affinchè un sistema coniugato tracciato sopra una superficie  $S$  si mantenga tale in una deformazione infinitesima della superficie è necessario e sufficiente che la sua immagine sferica, fatta al modo di Gauss, sia anche l'immagine delle assintotiche di una superficie  $\bar{S}$ . Le due superficie  $S, \bar{S}$  sono allora associate nella deformazione domandata.

« In particolare se il sistema coniugato è quello delle linee di curvatura, la condizione si riduce a questo che l'immagine sferica sia formata da un sistema ortogonale isoterma e si ritrova così il risultato stabilito da Weingarten nella Nota ultimamente citata.

#### IV.

##### *Formole di rappresentazione sferica.*

« Dalle deformazioni infinitesime passando ora a considerare le deformazioni *finite*, che conservano coniugato un dato sistema, dimostreremo gli eleganti risultati del sig. Cosserat (2).

« Perciò conviene premettere alcune semplici formole relative alla rappresentazione sferica di un sistema coniugato  $(u, v)$  sopra una superficie  $S$ . Essendo

$$d\sigma^2 = edu^2 + 2f du dv + g dv^2$$

l'espressione dell'elemento lineare sferico rappresentativo, l'ipotesi che il sistema  $(u, v)$  sia coniugato sulla  $S$  si traduce nelle formole fondamentali

$$(7) \quad \frac{\partial x}{\partial u} = \lambda \left( g \frac{\partial X}{\partial u} - f \frac{\partial X}{\partial v} \right), \quad \frac{\partial x}{\partial v} = \mu \left( f \frac{\partial X}{\partial u} - e \frac{\partial X}{\partial v} \right)$$

e nelle analoghe per  $y, z$ , ove  $\lambda, \mu$  sono due funzioni legate a  $D, D'$  dalle relazioni

$$D = -\lambda (eg - f^2) \quad D' = \mu (eg - f^2).$$

« Ora, se indichiamo con  $\left\{ \begin{smallmatrix} r^i \\ s \end{smallmatrix} \right\}$  i simboli di Christoffel relativi all'ele-

(1) Se la forma

$$Ddu^2 + 2D' du dv + D'dv^2$$

è definita, cioè se la  $S$  è a curvatura *positiva*, il sistema coniugato, che nella deformazione si conserva coniugato, è certamente reale, dunque:

Ogni superficie associata di una superficie a curvatura *positiva* è a curvatura *negativa*.

(2) Comptes Rendus de l'Académie, 12 et 19 octobre 1891.

mento lineare della superficie  $S$  e deriviamo la 1<sup>a</sup> delle (7) rapporto ad  $u$ , facendo uso di note formole, troviamo

$$\left\{ \begin{matrix} 11 \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{\partial x}{\partial u} + \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} \frac{\partial x}{\partial v} - \lambda (eg - f^2) X = \lambda g \left[ \left\{ \begin{matrix} 11' \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{\partial X}{\partial u} + \left\{ \begin{matrix} 11' \\ 2 \end{matrix} \right\} \frac{\partial X}{\partial v} - e X \right] - \\ - \lambda f \left[ \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{\partial X}{\partial u} + \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 2 \end{matrix} \right\} \frac{\partial X}{\partial v} - f X \right] + \frac{\partial (\lambda g)}{\partial u} \frac{\partial X}{\partial u} - \frac{\partial (\lambda f)}{\partial u} \frac{\partial X}{\partial v}.$$

« Sostituendo nel 1° membro per  $\frac{\partial x}{\partial u}$ ,  $\frac{\partial x}{\partial v}$  i valori (7), risultano le due formole

$$\left\{ \begin{matrix} \lambda g \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 1 \end{matrix} \right\} + \mu f \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} = \lambda g \left\{ \begin{matrix} 11' \\ 1 \end{matrix} \right\} - \lambda f \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 1 \end{matrix} \right\} + \frac{\partial (\lambda g)}{\partial u} \\ \lambda f \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 1 \end{matrix} \right\} + \mu e \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} = -\lambda g \left\{ \begin{matrix} 11' \\ 2 \end{matrix} \right\} + \lambda f \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 2 \end{matrix} \right\} + \frac{\partial (\lambda f)}{\partial u} \end{matrix} \right.,$$

dalle quali, eliminando  $\left\{ \begin{matrix} 11 \\ 1 \end{matrix} \right\}$ , deduciamo semplicemente

$$\mu \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} = \lambda \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 1 \end{matrix} \right\},$$

ovvero

$$\left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} = -\frac{D}{D'} \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 1 \end{matrix} \right\}.$$

« In modo analogo procedendo colla seconda delle (7) derivata rapporto a  $v$ , otteniamo le formole

$$(A) \quad \left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} = -\frac{D}{D'} \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 1 \end{matrix} \right\}, \quad \left\{ \begin{matrix} 22 \\ 1 \end{matrix} \right\} = -\frac{D''}{D} \left\{ \begin{matrix} 12' \\ 2 \end{matrix} \right\},$$

che sono molto semplici ed utili pel nostro scopo.

« Osserviamo che se si ha  $\left\{ \begin{matrix} 12' \\ 1 \end{matrix} \right\} = 0$ ,  $\left\{ \begin{matrix} 12' \\ 2 \end{matrix} \right\} = 0$ , cioè se il sistema sferico  $(u, v)$  è l'immagine delle assintotiche di una superficie pseudosferica, ne risulta

$$\left\{ \begin{matrix} 11 \\ 2 \end{matrix} \right\} = 0 \quad \left\{ \begin{matrix} 22 \\ 1 \end{matrix} \right\} = 0$$

e queste esprimono che le linee coniugate  $u, v$  sulla  $S$  sono geodetiche.

« Queste superficie, dotate di un sistema coniugato formato di linee geodetiche, furono studiate per primo da Voss<sup>(1)</sup> e posteriormente da Guichard; le diciamo *Superficie di Voss*. Come si vede, esse sono le superficie *associate* delle pseudosferiche.

(1) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu München, 1888.

V.

*I teoremi di Cosserat.*

« Passiamo ora a risolvere il problema: Quali sono le superficie, che possono flettersi in guisa da conservare coniugato un sistema attualmente coniugato  $(u, v)$ ?

« Mantenendo le solite notazioni, sarà  $D' = 0$  e fra  $D, D''$  sussisteranno le relazioni di Codazzi

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{\partial D}{\partial v} + \begin{Bmatrix} 11 \\ 2 \end{Bmatrix} D'' - \begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix} D = 0 \\ \frac{\partial D''}{\partial u} + \begin{Bmatrix} 22 \\ 1 \end{Bmatrix} D - \begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix} D'' = 0 \end{cases}$$

« Dopo la deformazione supposta, è ancora  $D' = 0$  e dovendo conservarsi, pel teorema di Gauss, invariato il prodotto  $DD''$ , potremo indicare con

$$\lambda D, \quad \frac{D''}{\lambda}$$

i nuovi valori di  $D, D''$ , che dovranno nuovamente soddisfare le (8). Tenendo presenti le (8) stesse, troviamo così per la funzione incognita  $\lambda$  le due equazioni

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{\lambda} \right)}{\partial u} = \begin{Bmatrix} 22 \\ 1 \end{Bmatrix} \frac{D}{D''} \left( \frac{1}{\lambda} - \lambda \right), \quad \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \begin{Bmatrix} 11 \\ 2 \end{Bmatrix} \frac{D''}{D} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda} \right).$$

« Osservando le (A) e cangiando la funzione incognita  $\lambda$  col porre

$$\lambda^2 = 1 + \frac{1}{v},$$

queste si trasformano nelle altre

$$(9) \quad \frac{\partial v}{\partial u} = 2 \begin{Bmatrix} 12' \\ 2 \end{Bmatrix} (v+1), \quad \frac{\partial v}{\partial v} = 2 \begin{Bmatrix} 12' \\ 1 \end{Bmatrix} v.$$

« Ogni soluzione  $v$  delle (9) dà una soluzione del nostro problema ed inversamente; ma, perchè esse sono lineari in  $v$ , non possono ammettere più di una soluzione, senza essere illimitatamente integrabili ed ammetterne quindi infinite. In quest'ultimo caso si avrà

$$\frac{\partial \begin{Bmatrix} 12' \\ 1 \end{Bmatrix}}{\partial u} = \frac{\partial \begin{Bmatrix} 12' \\ 2 \end{Bmatrix}}{\partial v} = 2 \begin{Bmatrix} 12' \\ 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 12' \\ 2 \end{Bmatrix}$$

e conseguentemente <sup>(1)</sup> le linee sferiche  $(u, v)$  sono le immagini delle assir-

<sup>(1)</sup> Veggasi la mia Memoria nel tomo VIII, 1890, degli Annali di Matematica p. 320.

totiche di una superficie la cui curvatura, espressa pei parametri  $u, v$  delle linee assintotiche, ha la forma

$$(a) \quad K = - \frac{1}{[\varphi(u) + \psi(v)]^2}.$$

« Per le superficie della classe (a) ho dato nella Memoria ora citata dei metodi generali di trasformazione, che permettono di trovare con quadrature un numero illimitato di superficie di questa classe. Nello stesso tempo, se si parte dalle superficie conoidali rette, si conosceranno *tutte* le deformazioni infinitesime della superficie derivate, dalle quali avremo dunque senz'altro infinite superficie suscettibili delle speciali deformazioni considerate da Cosserat.

« Notevole è il caso speciale delle superficie di Voss. Allora si ha  $\begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix}' = 0, \begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix}' = 0$ , quindi  $\lambda = \text{cost}^e$ , e in ciascuna deformazione della classe considerata la prima e seconda curvatura delle geodetiche  $u, v$  vengono rispettivamente moltiplicate e divise per la medesima costante. Per le superficie pseudosferiche associate questa deformazione equivale, come facilmente si dimostra, alla *trasformazione di Lie* ».

**Fisica.** — *Metodo per la misura della costante dielettrica dello zolfo* (1). Nota del prof. P. CARDANI, presentata dal Socio BLASERNA.

### 1. Scopo del lavoro.

« Colle ricerche, di cui ora renderò conto, mi sono prefisso lo scopo di determinare la costante dielettrica dello zolfo in campi elettrici abbastanza intensi.

« Le numerose ricerche sperimentali sulle costanti dielettriche dei corpi furono fatte, (tranne quelle antiche di Cavendisch e di Faraday), collo scopo di verificare la notissima relazione del Maxwell che rilega tale costante dielettrica all'indice di refrazione: ma sia perchè quasi tutti gli sperimentatori hanno adoperato elettrometri del tipo di quello a quadranti del Thomson, sia per evitare ogni possibile penetrazione delle cariche elettriche nei dielettrici sottoposti all'esperienza, si adoperarono dei campi elettrici molto deboli, caricando le armature dei condensatori, dove i dielettrici erano interposti, coi poli di batterie costituite da un numero più o meno notevole di pile.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Roma.



« Nessun lavoro, che io mi sappia, è stato fatto nell'intendimento di conoscere come si comportino i dielettrici in campi di intensità variabile dentro limiti abbastanza estesi: mentre la stretta analogia esistente tra il potere induttore specifico dei corpi ed il coefficiente di induzione magnetica, o, come lo chiama il Thomson, di permeabilità magnetica, darebbe diritto a credere che l'influenza dell'intensità del campo debba farsi sentire sul valore della costante dielettrica.

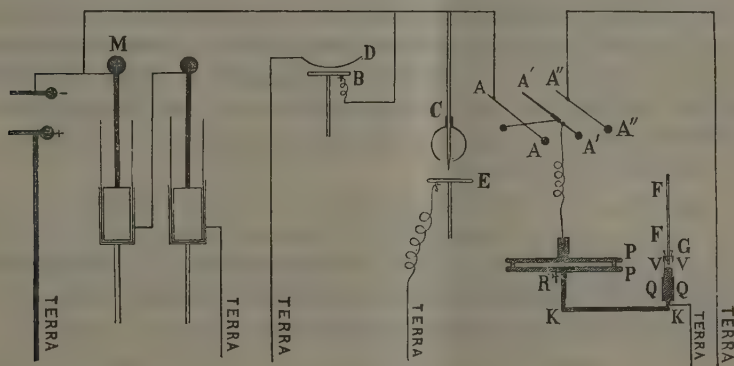
« Ho creduto quindi che non sarebbe priva di interesse una determinazione del valore di questa costante, fatta con questo indirizzo.

## 2. Descrizione degli apparecchi.

### L'elettrometro.

« L'elettrometro, che ho adoperato in queste ricerche, è quello a tubi comunicanti che ho descritto in una Nota pubblicata nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei (1).

« Consiste in due piatti circolari di ghisa PP (vedi la figura annessa), del diametro di circa 30 cm. tenuti paralleli da tre cilindretti di sostanze



isolanti, dei quali si conosce con precisione l'altezza. Nelle facce prospicienti, i piatti sono ben piani e levigati. Questi piatti sono disposti orizzontali e l'inferiore è sostenuto da un robusto treppiede a viti calanti.

« Nella parte centrale del piatto inferiore e per circa metà del suo spessore è stato scavato un pozzetto di circa 9 cm. di diametro, e nel centro il piatto è stato forato da parte a parte: in questo foro si trova innestato a vite un tubo di ferro KK doppiamente ricurvo, che fa comunicare il pozzetto del piatto con un cilindro cavo di ghisa QQ del diametro di circa 2 cm.

(1) Vol. VII, 2° semestre, pag 8, 1891.

Un tubo di vetro VV di diametro esterno eguale al diametro interno di questo cilindro cavo, vi aderisce con mastice e sporge per parecchi centimetri dal cilindro medesimo.

« Si versa mercurio nel pozzetto del piatto, e quando il mercurio arriva all'orlo del pozzetto, nell'altro tubo comunicante arriva nella parte formata dal vetro. Sopra il mercurio che si trova da questa parte si pone acqua distillata in modo da riempire tutto il tubo di vetro; indi si chiude l'estremità libera di questo tubo con un tappo di gomma G attraversato da un tubo capillare FF di vetro. Con questa chiusura si obbliga l'acqua a salire di un certo tratto nel tubo capillare: un rubinetto di vetro R posto sotto il pozzetto del piatto dell'elettrometro permette di fare uscire del mercurio in modo da ridurre poi la sua superficie a coincidere colla superficie piana della faccia superiore del piatto.

« Non ritorno ad esporre la teoria dell'apparecchio, del resto molto facile, e che ho esposto nella Nota più sopra citata: solo dirò che la superficie del mercurio agisce come il disco mobile dell'elettrometro assoluto del Thomson e che il piatto di ghisa funziona da anello di guardia. L'attrazione del disco superiore, che si mette in comunicazione colla sorgente di elettricità di cui si vuol misurare il potenziale, fa sollevare il mercurio sottostante.

« Il dislivello di mercurio (che si riduce ad una piccola frazione di millimetro), viene ingrandito coll'acqua posta sopra il mercurio nell'altra parte dell'apparecchio: ed ho dimostrato che leggendo l'abbassamento dell'acqua nel tubo capillare con un buon catetometro a forte ingrandimento, la differenza di potenziale  $\Delta$  tra i due piatti in unità C. G. S. elettrostatiche viene dato dalla formola

$$\Delta = d \sqrt{C \cdot h}$$

dove  $d$  è la distanza tra i due piatti dell'elettrometro,  $h$  l'abbassamento dell'acqua nel tubo capillare, e  $C$  una costante che si calcola facilmente e che nel mio apparecchio era eguale a 25525,85.

#### Lo scaricatore.

« Lo scaricatore era formato da una asticina di rame C terminata da un ago finissimo da cuire, e sostenuta lateralmente da un bastoncino di ebanite. Una sfera cava di 10 cm. di diametro poteva scorrere sopra questa asticina di modo che la punta dell'ago poteva o esser posta nella cavità interna della sfera, o sporgere più o meno al di fuori di essa. Un disco di metallo E comunicante col suolo e che si poteva a mano sollevare od abbassare, si trovava collocato sotto la punta dell'ago. Modificando la distanza tra la punta ed il disco e modificando la posizione della punta rispetto alla sfera, si poteva regolare la dispersione dell'elettricità che aveva luogo dalla punta dell'ago.

### L'eccitatore.

« L'eccitatore, nel quale avveniva la scarica, era formato da una calotta sferica di raggio molto grande D, portata da tre bastoncini di vetro: questa calotta appoggiava sui sostegni dalla parte convessa.

« Al di sotto di questa calotta, un piano metallico B sopportato da un bastone di vetro si poteva sollevare od abbassare per mezzo di una eccellente vite micrometrica del passo di 1 mm. e colla testa divisa in 100 parti.

### L'interruttore.

« L'interruttore era costituito da tre asticine metalliche A. A'. A'' terminate da sferette e disposte orizzontalmente e parallele. Una asticina metallica, terminata pure da una sferetta, poteva girare in un piano verticale attorno alla asticina di mezzo, in modo da stabilire la comunicazione o con l'una o con l'altra delle asticine laterali. Le tre asticine erano poi sostenute da manici isolanti.

### La batteria.

« La batteria adoperata M era una di quelle che accompagnano generalmente i rocchetti di Rumkoff di grande modello: era formata di 4 bottiglie disposte in cascata e veniva caricata da una macchina di Holtz messa in movimento da un motore elettrico.

### 3. *Disposizione degli apparecchi.*

« Il polo positivo della macchina di Holtz era in comunicazione col suolo: il polo negativo comunicava contemporaneamente coll'armatura interna M della prima bottiglia della batteria, col piatto B dell'eccitatore, coll'asticina C dello scaricatore e coll'asticina A dell'interruttore.

« Invece l'armatura esterna dell'ultima bottiglia della batteria, la calotta metallica D dell'eccitatore, il piatto E dello scaricatore e l'asticina A'' dell'interruttore erano in comunicazione col suolo.

« Il piatto superiore dell'elettrometro comunicava coll'asticina di mezzo A' dell'interruttore, il piatto inferiore col suolo.

« Per mezzo dell'asticina girevole dell'interruttore si poteva far comunicare il piatto isolato dell'elettrometro o coll'armatura interna della batteria o col suolo.

### 4. *Metodo di misura della costante dielettrica.*

« La misura della costante dielettrica con l'elettrometro superiormente descritto non presenta alcuna difficoltà.

« Supponiamo di avere determinata la differenza di potenziale costante  $\mathcal{A}$

necessaria perchè avvenga la scarica nell'eccitatore con una determinata distanza esplosiva: la relazione

$$A = d \sqrt{C \cdot h}$$

ci permetterà di dedurre la distanza  $d$  alla quale si trovano i piatti dell'elettrometro, misurando l'abbassamento  $h$  del livello nel tubo capillare: in tal caso l'elettrometro funziona infatti come un condensatore a lamina d'aria.

« Interponiamo tra i piatti dell'elettrometro una lastra di zolfo, per esempio, a facce piane e parallele di spessore  $s$  e sia  $D$  lo spessore dei due strati d'aria che rimangono ancora tra le facce della lastra di zolfo e i piatti dell'elettrometro. È noto che alla lastra di zolfo si potrebbe sostituire una lamina d'aria di spessore  $\frac{s}{K}$ , essendo  $K$  la costante dielettrica dello zolfo, senza che venga alterata la capacità del condensatore costituito dai due piatti dell'elettrometro.

« La relazione precedente darebbe in tal caso

$$A = \left( D + \frac{s}{K} \right) \sqrt{C h'}$$

essendo  $h'$  il nuovo abbassamento di livello dell'acqua, da cui si ricaverebbe

$$K = \frac{s}{\frac{A}{\sqrt{C h'}} - D}$$

La misura della costante dielettrica si ridurrebbe così a misurare lo spessore della lastra di zolfo, la distanza dei piatti dell'elettrometro alle facce della lastra di zolfo, e l'abbassamento dell'acqua nel tubo capillare, supponendosi noto il valore  $A$ .

## 5. Determinazione di $A$ .

« Nella Nota precedente citata, ho esposto come controllo della bontà dell'elettrometro i valori che aveva ottenuti come misura delle differenze di potenziale, in unità elettrostatiche assolute C. G. S., necessarie perchè avvenisse la scarica tra un piano ed una calotta sferica di raggio molto grande per diverse distanze esplosive; ed ho notato la grande concordanza tra i valori ottenuti col mio elettrometro e quelli ottenuti per esempio dal Baille e dal Thomson.

« Ma in quella Nota ho esposto i risultati relativi a distanze esplosive piuttosto piccole, che non superavano i 4 mm.: ho quindi intrapreso anzitutto uno studio accurato per determinare i valori di  $A$  anche per distanze esplo-



sive più grandi, e corrispondenti all'eccitatore che doveva servirmi in tutte le esperienze della costante dielettrica.

« In tale studio preliminare ho potuto osservare una perfetta concordanza nei valori ottenuti in giorni molto diversi: ma per avere questa concordanza bisognava prendere alcune precauzioni di cui non ho fatto cenno nella Nota pubblicata precedentemente.

« La prima precauzione consiste nell'avere le superfici dei piatti e quella del mercurio perfettamente pulite. Per ciò ogni giorno, ed occorrendo anche diverse volte in un giorno, rinnovava la superficie del mercurio: la qual cosa otteneva facilmente versando nel pozzetto molto mercurio in modo che esso uscendo da pozzetto si stendesse anche sul piatto. Indi con una lastra di vetro da specchio che appoggiava distesa quasi orizzontalmente sul piatto dell'elettrometro e che faceva scorrere sul piatto medesimo, levava la parte eccedente del mercurio e con essa le impurezze che si trovavano sulla superficie. Così rimaneva nel pozzetto del mercurio con una superficie rinnovata e perfettamente pulita.

« I piatti metallici poi erano sempre ripuliti con pelle di guanto.

« Tutte queste operazioni servono per impedire che si trovi sui piatti o sulla superficie di mercurio qualche corpuscolo estraneo che possa servire da punta: nelle misure si può accorgersi facilmente dell'esistenza di uno di questi corpuscoli estranei, perchè le indicazioni dell'elettrometro risultano notevolmente più piccole di quando l'elettrometro funziona nelle condizioni normali.

« La seconda precauzione da prendere è che la superficie del mercurio si confonda sempre colla superficie orizzontale del piatto che la contiene: non bisogna nè che la superficie del mercurio sporga sul piano del piatto, nè che sia più bassa: i valori dell'abbassamento dell'acqua nel tubo capillare evidentemente nel primo caso, per una data differenza di potenziale, sarebbero maggiori, e nel secondo caso minori del vero: ma essendo la superficie del mercurio abbastanza grande questa condizione è facilissima ad ottenersi, specialmente col rubinetto che ho collocato al disotto del pozzetto del mercurio.

« Finalmente bisogna che il menisco dell'acqua nel tubo capillare arrivi al punto nel quale si fa la misura sempre dalla medesima parte: e siccome quando l'elettrometro si carica, il menisco dell'acqua discende, bisogna che il menisco raggiunga la posizione di riposo anche discendendo: è questa del resto una precauzione che si prende sempre nelle misure di capillarità. Per ciò ha aggiunto un tubo di gomma al tubo capillare col quale, dopo scaricato l'elettrometro, aspirava l'acqua ad una posizione alquanto superiore a quella di riposo, in modo che, cessando di aspirare, il menisco ritornasse alla posizione di riposo discendendo.

« Con queste precauzioni ha avuto dei valori di una concordanza veramente notevole.

« Nel seguente specchietto sono riassunti i valori ottenuti:

Distanze esplosive	Differenza di potenziale
cm. 0,1	13,6
0,2	24,3
0,3	35,1
0,4	45,0
0,5	54,7
0,6	63,5
0,7	72,0
0,8	79,5

« In una prossima Nota darò i risultati delle esperienze fatte con lastre di zolfo ».

**Chimica.** — *Sul comportamento dell'indolo e di alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult* <sup>(1)</sup>. Nota di ADOLFO FERRATINI e FELICE GARELLI presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

« È noto che nel determinare il peso molecolare di alcune sostanze organiche col metodo crioscopico, si osservarono, in special modo quando si impiegò come solvente il benzolo, alcune notevoli anomalie. Molte sostanze sciolte in questo idrocarburo diedero un coefficiente d'abbassamento troppo piccolo, dal quale risulterebbe un peso molecolare troppo elevato. Ricorderemo a questo riguardo le eccezioni riscontrate per le soluzioni benzoliche del tiofene, del fenolo, dell'alcool, degli acidi, delle ossime e del pirrolo osservate da Beckmann <sup>(2)</sup>, Paternò <sup>(3)</sup> e Magnanini <sup>(4)</sup>.

« Queste anomalie vennero in ogni caso attribuite alle attrazioni, che intervengono tra le molecole delle sostanze disciolte e tra queste e quelle del solvente; si ricorse quindi per spiegarle alla ipotesi molto probabile della formazione di aggregati molecolari, che il solvente non riesce a scindere in modo completo. La parte importante che spetta al solvente rispetto al limite di dissociazione, che può essere raggiunto da questi aggregati molecolari, è molto evidente, quando si consideri, che nella maggior parte dei casi i valori dei pesi molecolari vanno avvicinandosi tanto più ai valori normali, quanto più diminuisce la concentrazione della soluzione.

« In questi ultimi anni però l'esame accurato di alcune di queste ano-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 715.

<sup>(3)</sup> Gazz. chim. XIX, 640.

<sup>(4)</sup> Gazz. chim. XIX, 141, 251.

malie servì al van't Hoff <sup>(1)</sup> quale punto di partenza per lo sviluppo d'una teoria intorno alla formazione di soluzioni solide. Secondo questa teoria, molte delle eccezioni osservate troverebbero una spiegazione nel fatto, che al punto del congelamento non si avrebbe già separazione del puro solvente, ma invece cristallizzazione di una soluzione solida della sostanza nel solvente.

« La somiglianza di costituzione, che presentano alcune di queste sostanze col solvente, e la facilità che hanno di formare con esso miscele isomorfe, rendono già molto verosimile l'ipotesi di van't Hoff. Questo eminente chimico ricorda molto opportunamente, che il tiofene non può separarsi dal benzolo mediante cristallizzazioni, e che il meta-cresolo, isomorfo col fenolo, dà, disciolto in questo solvente, una depressione molecolare di 48 invece di 74.

« A. van Bijlert <sup>(2)</sup>, in un lavoro pubblicato lo scorso anno, cercò con dati sperimentali dimostrare, che in alcuni dei casi citati si separa assieme al solvente parte della sostanza disciolta. Egli provò di fatto, che congelando una soluzione benzolica di tiofene, i primi cristalli che si separano contengono il tiofene nella proporzione di oltre il 10 per cto. della concentrazione totale. Del pari, facendo congelare una soluzione di  $\beta$ -naftolo in naftalina, che produce, come fu pure da noi verificato, un innalzamento nel punto di fusione del solvente, Bijlert trovò nei primi cristalli che si separano, una quantità di  $\beta$ -naftolo superiore alla concentrazione della soluzione. Analoghi risultati ebbe pure nel caso delle soluzioni di stagno in antimonio; non potè invece constatare il formarsi di una soluzione solida quando si faccia congelare il meta-cresolo sciolto nel fenolo.

« Nell'intraprendere uno studio sul comportamento dell'indolo e di alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult, volemmo tener conto di questa teoria e perciò, oltre al benzolo ed all'acido acetico, sperimentammo un altro solvente, la *naftalina*, che presenta coll'indolo maggior analogia di costituzione.

« *L'indolo* ed i suoi derivati in soluzione benzolica danno valori perfettamente normali. All'indolo, che può ritenersi come un pirrolo sostituito, spetta quindi lo stesso comportamento degli omologhi del pirrolo. Anche in soluzione acetica, come era da prevedersi, non si osservano anomalie. Ma se al benzolo noi sostituiamo come solvente la naftalina, ritroviamo per l'indolo l'anomalia già osservata da Magnanini per il pirrolo in benzolo. E questa anomalia era stata da noi preveduta, essendo ben noto che il pirrolo sta al benzolo, rispetto alla sua costituzione, nel rapporto stesso che l'indolo sta alla naftalina. Le soluzioni di indolo in naftalina danno pressioni osmotiche troppo piccole e quindi pesi molecolari troppo elevati.

<sup>(1)</sup> Zeitschrift für Phys. Chemie, V, 322.

<sup>(2)</sup> Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 343.

« Ci sembra inoltre degno di nota il fatto, che i valori dei pesi molecolari ottenuti sono più elevati a piccolissime concentrazioni e decrescono alquanto coll'aumentare di queste, arrivando poi ben presto ad un valore quasi costante. Sviluppando la sua teoria van't Hoff <sup>(1)</sup> dimostrò, che nei casi in cui ha luogo la formazione di soluzioni solide, la quantità di sostanza disciolta, che si separa assieme al solvente, è proporzionale alla concentrazione; deve quindi essere costante il rapporto tra le depressioni osservate e quelle richieste dalla teoria, ed il valore del peso molecolare deve mantenersi, anche a differente concentrazione, ugualmente distante dal valore teorico. Ora nel caso dell'indolo a partire dalla concentrazione di 0,5 per cento, fino a quella del 7,5 per cento., si osserva che i valori dei pesi molecolari benchè sempre decrescenti, oscillano entro limiti molto ristretti. L'andamento è quindi corrispondente alla previsione teorica. Per un'unica determinazione eseguita a concentrazione inferiore al 0,5 per cento. noi avremmo ottenuto un peso molecolare alquanto più elevato; ma devesi poi osservare, che a così debole concentrazione, basta una piccolissima differenza di lettura dell'abbassamento termometrico, compresa entro i limiti possibili di errore, per avere rimarchevoli divari nel valore dei pesi molecolari.

« *L' $\alpha$ -metilindolo* sciolto in naftalina dà una depressione normale, analogamente ad alcuni prodotti di sostituzione del pirrolo in soluzione benzolica.

« *Il  $\beta$ -metilindolo* si comporta invece in modo del tutto analogo all'indolo, al quale del resto, per proprietà fisiche e chimiche, assomiglia assai più del suo isomero della serie  $\alpha$ .

« *L' $\alpha$ - $\beta$ -dimetilindolo*, che ritiene sia delle proprietà dell' $\alpha$ -metilindolo, che di quelle dello scatolo, dà pesi molecolari, che stanno in mezzo tra quelli normali dell' $\alpha$ -metilindolo e quelli troppo elevati del  $\beta$ -metilindolo.

« Oltre a questi derivati indolici noi abbiamo estese le nostre osservazioni anche al carbazolo ed all'indene. Le depressioni molecolari fornite dal carbazolo sciolto in benzolo furono osservate da Paternò <sup>(2)</sup> e trovate normali. Tra carbazolo e naftalina passa la medesima relazione, che esiste tra l'indolo ed il benzolo. Si poteva quindi ritenere, che sarebbero normali anche gli abbassamenti molecolari dati dal carbazolo sciolto in naftalina. Le nostre previsioni furono confermate dall'esperienza. È possibile invece che si ottengano di nuovo coefficienti d'abbassamento troppo piccoli per le soluzioni del carbazolo in fenantrene, poichè questo idrocarburo, per la sua costituzione chimica, sta al carbazolo nello stesso rapporto, che passa rispettivamente tra il benzolo e la naftalina, col pirrolo e l'indolo.

« L'analoga poi che esiste tra l'indolo e l'indene, si palesa anche nel

(1) L. c.

(2) Gazz. chim. XIX, 665.

loro comportamento rispetto alla legge di Raoult. In soluzione benzolica si han valori normali; in soluzione di naftalina si ripetono invece, nello stesso ordine, le irregolarità presentate dall'indolo.

« La notevole anomalia già accennata, che presenta il  $\beta$ -naftolo sciolto in naftalina, e che noi pure potemmo confermare, c'indusse a sperimentare anche l' $\alpha$ -naftolo. Questo composto, a differenza del suo isomero, non innalza il punto di fusione della naftalina, ma produce invece in questo solvente una depressione molecolare, la quale però è sempre al disotto di quella richiesta dalla teoria. Dopo che il van Bijlert dimostrò, che nel caso del  $\beta$ -naftolo si forma realmente una soluzione solida, in cui si riscontra una quantità di  $\beta$ -naftolo superiore alla concentrazione della soluzione impiegata, ci sembra di poter affermare, che anche l'anomalia dell' $\alpha$ -naftolo è cagionata dallo stesso fatto. Il differente comportamento di questi due composti dipenderà soltanto dalla diversa quantità relativa di ciascuno di essi, che nei singoli casi si separa assieme alla naftalina.

« Nella presente Nota noi ci limitiamo a riportare in forma di sunto i principali risultati dei nostri studi, sui quali ci riserbiamo di fare un'estesa relazione in altro periodico.

« Nelle seguenti determinazioni, che si riferiscono, come s'è detto, alle soluzioni in naftalina noi abbiamo preso per abbassamento molecolare in questo solvente il valore 70 dato da Eykmann (1).

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
Indolo, $C_8H_7N = 117$			$\beta$ -Metilindolo, $C_9H_8N = 131$		
0,2877	0°,095	211	0,2085	0°,065	222
0,5574	0°,200	195	0,5099	0°,165	216
0,8981	0°,325	193	1,5970	0°,560	199
1,1716	0°,430	190	2,7560	0°,980	196
1,5270	0°,580	185	4,0761	1°,460	195
2,3355	0°,900	181	5,2131	1°,875	194
3,4529	1°,340	180	$\alpha$ - $\beta$ -Dimetilindolo, $C_{10}H_{11}N = 145$		
5,0413	1°,950	181	0,4330	0°,185	164
7,4394	2°,850	182	0,5358	0°,225	166
$\alpha$ -Metilindolo, $C_9H_8N = 131$			1,1930	0°,495	168
0,4656	0°,240	135	2,7433	1°,130	170
1,0080	0°,505	139	4,2800	1°,720	174
1,5334	0°,755	142	Carbazolo, $C_{12}H_9N = 167$		
2,9027	1°,430	142	0,8065	0°,325	173
4,9980	2°,420	144	1,9402	0°,780	174
6,3796	3°,065	145			
7,9074	3°,735	148			

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, II, 964 e IV, 497.



Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
Indene, $C_9H_8 = 116$			$\alpha$ -Naftolo, $C_{10}H_8O = 144$		
0,3133	0°,135	162	0,3294	0°,120	192
0,6099	0°,270	158	0,3633	0°,135	189
1,4058	0°,635	155	0,8897	0°,335	185
2,3672	1°,080	153	1,9648	0°,780	176
3,6366	1°,715	148	3,6440	1°,450	175
4,9458	2°,370	147	4,9780	1°,985	175
7,5825	3°,690	144	6,3136	2°,485	177
8,7994	4°,410	140	7,7838	2°,995	181
			10,4754	3°,975	184

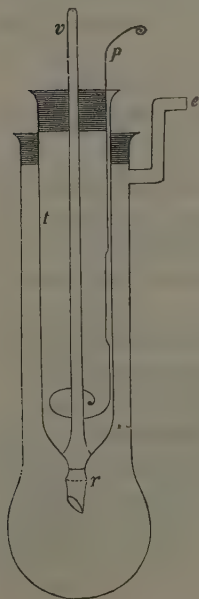
« I risultati da noi ottenuti, collegati ai fatti già noti e discussi, rendono molto probabile, che realmente in molti casi la spiccata analogia tra solvente e sostanza disciolta determini la formazione di una soluzione solida. In questo caso è naturale che le soluzioni non producono depressioni normali, poichè la legge della pressione osmotica di van't Hoff nel suo fondamento teorico presuppone la separazione del puro solvente.

« Se però si vuole appoggiare con dati sperimentali questa teoria, si incontra una difficoltà pratica nel fatto, già rilevato dal van Bijlert, che non è possibile eseguire una separazione netta dei cristalli, che si depongono nei primi momenti in cui avviene il congelamento di una soluzione, dalla porzione di questa che rimane liquida. Nella massa cristallina rimane sempre impigliata una certa quantità del liquido, epperò sottoponendo ad analisi i cristalli separati da una soluzione in naftalina di qualsiasi sostanza, che produca depressioni normali, si riscontra sempre in essi una quantità relativamente grande della sostanza disciolta. Noi possiamo però determinare a un dipresso la quantità di soluzione madre, che aderisce ai cristalli, eseguendo appunto determinazioni quantitative sulle masse cristalline separate da soluzioni naftaliche di sostanze le quali producono depressioni normali. È questo concetto che guidò A. van Bijlert nelle sue dimostrazioni e che parimenti ci servì di base nelle nostre esperienze, colle quali crediamo di essere riusciti più brevemente di lui, ma con uguale approssimazione, al fine che ci siamo proposti.

« Noi ritenemmo sufficiente far congelare parzialmente e successivamente in speciale apparecchio, atto a separare dal liquido i primi cristalli, che si formano, quantità uguali di soluzioni in naftalina di  $\alpha$ -metilindolo e d'indolo, e determinare poscia la proporzione di azoto contenuta nei cristalli, che si ebbe cura di raccogliere, nelle diverse operazioni di confronto, in uguale quantità. Siccome l' $\alpha$ -metilindolo produce depressioni normali, così la quan-

tità di esso, che vien trovata nei cristalli, si dovrà ascrivere tutta a soluzione trattenuta meccanicamente da essi. Si può ritenere che una uguale quantità di indolo sia trattenuta per la stessa causa nel congelamento della soluzione di indolo in naftalina, purchè si operi sempre con lo stesso apparecchio e nelle medesime condizioni. Se però l'indolo si separa realmente colla naftalina, la quantità di esso, che troveremo nella massa cristallina, sarà evidentemente superiore a quella di metilchetolo. Per sapere quanto indolo entra effettivamente nella composizione dei cristalli allo stato di soluzione solida, non dovremo far altro che sottrarre dalla quantità totale di indolo trovata con l'analisi, quella che si deve ritenere trattenuta meccanicamente e che è nota per le analoghe determinazioni fatte sull' $\alpha$ -metilindolo o su qualsivoglia altra sostanza, che dà depressioni normali. Come termine di confronto credemmo più conveniente scegliere l' $\alpha$ -metilindolo, per l'analogia ch'esso presenta con l'indolo, sia per costituzione chimica come per proprietà.

« L'apparecchio, che ci servì ad effettuare queste separazioni di cristalli è simile a quello ideato da Küster <sup>(1)</sup> per studiare la composizione dei cristalli separantisi per raffreddamento, da miscele isomorfe fuse. Però seguendo i suggerimenti datici dal collega dott. C. U. Zanetti, lo modificammo nelle sue parti essenziali, per modo da renderlo molto più atto allo scopo.



« La qui unita figura, spiega chiaramente il modo di funzionare dell'apparecchio. La soluzione fusa è contenuta nel tubo *t* e la si lascia raffreddare agitandola col filo di platino *p*. Quando si è separata la quantità voluta di cristalli, si solleva la bacchetta di vetro *v*, che nella parte inferiore è smerigliata e foggiate a tappo leggermente conico e che perciò quando è abbassata chiude perfettamente l'orifizio inferiore del tubo. Sollevando la bacchetta e producendo un'aspirazione dalla tubulatura laterale *e*, la soluzione fusa scende rapidamente e si raccoglie al fondo del tubo esterno, mentre i cristalli sono trattenuti da una reticella di platino *r*, saldata nelle pareti del tubetto poco al disotto della bacchetta, che serve da tappo. Sui cristalli sciolti prima in etere, poi seccati e pesati, venne determinato l'azoto.

« Operando di confronto e nelle identiche condizioni si ebbero i seguenti risultati:

<sup>(1)</sup> Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 585.

### Soluzioni di $\alpha$ -metilindolo in naftalina.

« Le soluzioni contenevano:

7,6312	7,9074	8,10 per cto. di $\alpha$ -metilindolo.
--------	--------	---

« Nei cristalli separati si trovò rispettivamente:

3,96	5,00	5,35 per cto. di $\alpha$ -metilindolo.
------	------	---

### Soluzioni di indolo in naftalina.

« Le soluzioni impiegate contenevano:

7,57	7,90	8,02 per cto. di indolo.
------	------	--------------------------

« Nei cristalli separati si rinvenne rispettivamente

7,07	7,49	7,82 per cto. di indolo.
------	------	--------------------------

« Da questi risultati si deduce che la proporzione di indolo cristallizzato assieme alla naftalina nelle tre prove è uguale rispettivamente a

46	38	38 per cto.
----	----	-------------

« Una analoga separazione di cristalli e determinazione di azoto, venne eseguita sopra una soluzione di anilina in naftalina, perchè questa base dà essa pure depressioni normali.

### Soluzione di anilina in naftalina.

La soluzione conteneva . . . . 10,70 per cto. di anilina.

Nei cristalli si trovò . . . . 3,52 " " .

« In tal modo ci pare di avere dimostrato che la causa dell'irregolarità presentata dall'indolo disciolto in naftalina rispetto alla legge di Raoult, sia realmente dovuta al formarsi di una soluzione solida. Lo stesso fatto ci darà ragione parimenti delle irregolarità riscontrate nel  $\beta$ -metilindolo, nel dimetilindolo e nell'indene sciolti in naftalina.

« È però evidente, che non sempre una minor depressione molecolare è da riferirsi a questo semplice fatto. In alcuni casi è necessario ricorrere ad un'altra spiegazione. Gli acidi organici diedero costantemente pesi molecolari troppo elevati e quasi doppi dei teorici, non solo in soluzione benzolica, ma anche in molti altri solventi <sup>(1)</sup>. Lo stesso fatto si verifica quando sono sciolti in naftalina, e lo dimostrano le esperienze di Fabiny <sup>(2)</sup> e quelle da noi eseguite sull'acido benzoico e sull'acido  $\alpha$ -indolcarbonico, che ci diedero i seguenti risultati:

(<sup>1</sup>) Eykmann, Zeitschrift für Phys. Chemie, IV, 497.

(<sup>2</sup>) Zeitschrift für Phys. Chemie, III, 33.

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
Acido benzoico, $C_7H_6O_2 = 122$			7,4146	2°,15	241,8
0,5033	0°,190	185	8,6180	2°,51	241
1,0640	0°,360	206	11,100	3°,24	240
1,2886	0°,410	220	Acido $\alpha$ -indolcarbonico. $C_9H_7O_2N = 161$		
1,5458	0°,460	235	0,5800	0°,135	300
2,3527	0°,690	238	1,4244	0°,310	321
3,5560	1°,030	241	2,5810	0°,535	337
4,9605	1°,440	241	3,2856	0°,660	348

« Questa costanza nelle anomalie presentata da tutti gli acidi anche assai differenti tra loro, sciolti in solventi diversi per costituzione chimica, rende già assai improbabile che si debba formare sempre una soluzione solida. Di più Beckmann <sup>(1)</sup> trovò, che per l'acido benzoico si ottengono valori doppi dei teorici anche quando si determinano i pesi molecolari in soluzione benzolica col metodo del punto di ebollizione. È evidente, che in questi casi giovi ammettere l'esistenza di aggregati molecolari formati dalla sostanza disciolta.

« Servendoci del nostro apparecchio abbiamo voluto verificare se e quanto acido benzoico si separasse dalla sua soluzione naftalica.

#### Soluzioni di acido benzoico in naftalina.

« Le soluzioni impiegate contenevano:

10,00

10,00 per cto. di acido benzoico

« I cristalli separati contenevano rispettivamente:

3,18

4,18 per cto. di acido benzoico.

« Questa tenue proporzione di acido benzoico, che si avvicina con sufficiente approssimazione alle quantità trovate nel caso dell' $\alpha$ -metilindolo e dell'anilina, ci prova che effettivamente l'acido benzoico non si separa colla naftalina. Infatti la proporzione di acido benzoico, che si riesce a constatare nella massa cristallina, è appena uguale a quella quantità pressochè costante per tutte le sostanze, che viene trattenuta sempre per adesione della soluzione fusa ai cristalli ».

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, VI, 440..

**Chimica.** — *Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina-Santonone ed Iso-santonone* <sup>(1)</sup>. Nota di G. GRASSI-CRISTALDI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

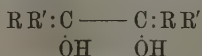
« Sull'ossigeno chetonico della Santonina, rivelato dall'acido santonoso <sup>(2)</sup> e dimostrato dall'ossima <sup>(3)</sup> e dall'idrazone <sup>(4)</sup> non resta oramai alcun dubbio.

« Per le esperienze descritte nella Memoria pubblicata da me e dal dott. P. Gucci <sup>(5)</sup>, poggiandoci sul comportamento degli acidi idrosantinici e iposantoninici (derivati bi- e tetra-idrogenati) di fronte all'azione del permanganato, fummo poi condotti ad ammettere che quest'ossigeno risieda nell'anello benzolico bimetilato del nucleo naftalico.

« Tale conclusione ebbe, come fondamento, la grande analogia esistente tra il comportamento dei derivati dell'Iposantonina coi vari reagenti e le splendide esperienze di E. Bamberger sui composti idrogenati aliciclici ed aromatici della serie naftalica.

« A confermare la nostra conclusione concorrono direttamente i risultati di nuove ricerche ch'io ho intrapreso cominciando coll'azione dell'idrogeno nascente sulla santonina; la quale azione mi ha fornito prodotti di condensazione, il cui studio, spero, mi condurrà a risultati da dimostrare fino alla evidenza la posizione da noi assegnata al detto ossigeno.

« È noto che i chetoni della serie grassa e quelli della serie aromatica sottoposti all'azione dell'idrogeno nascente forniscono prodotti di condensazione, pinaconi, che in generale si rappresentano collo schema:



« Analoga condensazione danno l'aldeide benzoica <sup>(6)</sup> e l'acido gliossilico <sup>(7)</sup>.

« La santonina trattata con polvere di zinco ed acido acetico, si comporta come un vero e proprio chetone, vale a dire: l'ossigeno chetonico viene

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> S. Cannizzaro, Gazz. chim. ital. XIII, 1883.

<sup>(3)</sup> S. Cannizzaro, Ber. XVIII, p. 2746. — P. Gucci, *Ricerche sopra la santoninosima e suoi derivati*. Gazz. chim. ital. Vol. XIX, 367.

<sup>(4)</sup> G. Grassi-Cristaldi, Atti dei Lincei, vol. III, 521 (1887); e Gazz. chim. vol. XVII 526.

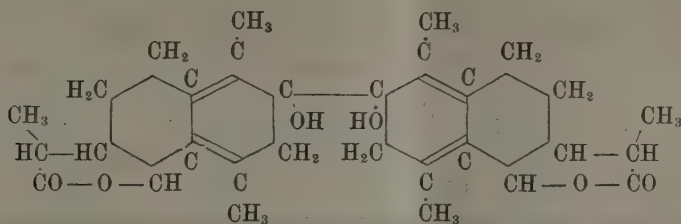
<sup>(5)</sup> P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, *Sopra alcuni derivati della santonina*. Gazz. chim. ital., vol. I, pag. 1-55.

<sup>(6)</sup> Zinin, Ann. 123-125. — Fittig-Ammann, Ann. 168-67.

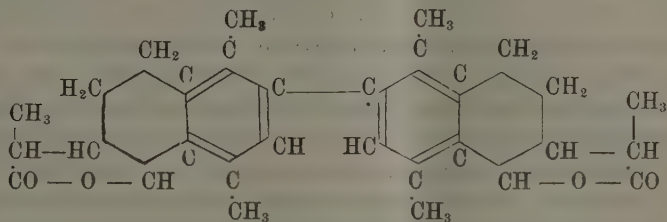
<sup>(7)</sup> P. Genevresse, *Nouvelle synthèse de l'acide tartrique*. Bulletin, t. VII, pag. 225, 3<sup>a</sup> série.



trasformato in ossidrilico alcoolico e due mole cole si condensano per dar luogo ad un derivato glicolico



« Nelle condizioni in cui si genera però non è stato possibile isolare questo pinacone, perchè l'ossidrilico alcoolico trovandosi vicino ad un  $\text{CH}^2$  si elimina sotto forma di acqua, come avviene analogamente nei tetraidro- $\alpha$ - o  $\beta$ -naftoli alielici di Bamberger (1) e nel prodotto intermedio al passaggio della Santoninammina in Iposantonina (2), e conduce ad una sostanza della seguente formula:



« Questa, che per il suo modo di genesi propongo di chiamare *Santonone*, conserva le proprietà lattoniche della santonina e per azione degli alcali si trasforma facilmente in un acido bibasico abbastanza stabile, l'*acido santononico*; il quale, scaldato in soluzione eterea od alcoolica diluita, oppure per azione dell'acido solforico concentrato sulla soluzione in alcool assoluto, genera, sotto forma di precipitato, un lattone isomero al primitivo, ma differente per il coefficiente di solubilità, punto di fusione e potere rotatorio specifico, differenze che ricordano quelle tra l'Iposantonina e l'Iso-iposantonina.

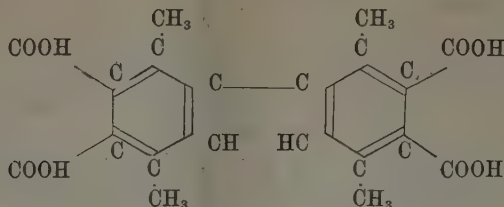
« A questo nuovo lattone, l'*Isosantonone*, che si può ottenere anche direttamente aumentando la concentrazione dell'acido acetico, corrisponde pure un ossi-acido bibasico, molto instabile: l'*acido isosantononico*.

« È mio precipuo intendimento studiare il comportamento del Santonone cogli ossidanti, in quanto che se con questi composti non verrà meno l'analogia coi derivati bi- e tetra-idrogenati della santonina, e se realmente la concatenazione dei due residui iposantoninici è avvenuta nel modo suddetto,

(1) Ber. XXI, 1116.

(2) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Memoria citata, pag. 10.

per azione del permanganato si dovrà pervenire ad un acido tetrabasco della formula:



che sarebbe un acido di-para-dimetil-ftalico analogo al para-dimetil-ftalico ottenuto per ossidazione degli acidi idrosantoninici ed iposantoninici. E come questo, distillato a secco con barite, condusse al para-xilolo, così è da sperare che quello condurrà al di-para-xilile di Jacobsen (1).

#### Santonone $C_{30}H_{34}O_4$ .

« Si sciolsero a caldo su bagno-maria gr. 10 di santonina in 300 cm<sup>3</sup> di acido acetico al 50 %: alla soluzione si aggiunse, poco alla volta, della polvere di zinco sino a raggiungere il peso di 5 o 6 grammi. Si facilitò la riduzione versando alcune gocce di soluzione di cloruro platinico. Il liquido si colorò in giallo, e poco dopo si separarono dei fiocchi cristallini che andavano man mano aumentando.

« Si continuò il riscaldamento per circa 6 ore, fin quando cioè non si separò più dell'altra sostanza. Questa si raccolse su filtro alla pompa insieme con lo zinco residuale e si lavò con acqua sino ad eliminazione completa dell'acido acetico. Si riunirono così i prodotti di varie preparazioni successive, si lasciarono essiccare all'aria e si trattarono con alcool bollente in apparecchio a ricadere reiterate volte sino alla separazione completa della sostanza dallo zinco. L'alcool col raffreddamento lasciò depositare la sostanza cristallizzata in aghetti, dalle prime soluzioni un po' giallognola e dalle altre incolora e con lucentezza setacea.

« Venne ricristallizzata dall'alcool sino a che presentò un punto di fusione costante a 223°, ed all'analisi diede numeri concordanti con la formula  $C_{30}H_{34}O_4$ .

« La grandezza molecolare fu determinata col metodo crioscopico adoperando l'apparecchio di Beckmann con un termometro diviso in cinquantésimi di grado e come solvente il benzolo.

« Ecco i risultati delle mie esperienze:

Concentrazione.	Abbassamento termometrico.	Coefficiente d'abbassamento.	Abbassamento molecolare.	Peso molecolare.
1,5972	0,17	0,106	48,97	462
2,4427	0,27	0,110	48,95	445
1,6203	0,18	0,111	48,95	441

(1) Ber. XIV, 2112.

« Sebbene questi risultati concordassero abbastanza bene col peso molecolare calcolato 458, pure per avere una conferma, volli ripetere l'esperienza adoperando il metodo ebullioscopico. Ciò feci col metodo di Beckmann <sup>(1)</sup> fondato sull'innalzamento del punto di ebollizione delle soluzioni. Adoperando l'apparecchio da lui proposto e servendomi del benzolo (costante 26.7) come solvente, trovai i seguenti valori:

Concentrazione.	Innalzamento termometrico.	Coefficiente d'innalzamento.	Innalzamento molecolare.	Peso molecolare.
3,4091	0,20	0,0584	26,88	457

« Il Santonone è una sostanza bianca di lucentezza setacea, insolubile nell'acqua tanto a freddo quanto a caldo, solubilissima a freddo nel benzolo; nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico è solubile a caldo e col raffreddamento cristallizza.

« È attivo alla luce polarizzata ed è fortemente destrogiro.

« In soluzione benzolica si ebbe:  $[\alpha]_D = +129,46$ .

#### Acido santononico $C_{30}H_{38}O_6$ .

« Il Santonone conserva le proprietà lattoniche della santonina, si scioglie cioè a caldo negli idrati e carbonati alcalini e acidificando questa soluzione si genera l'ossiacido corrispondente. Però a differenza della santonina che, come è noto, secondo le condizioni, conduce ora all'acido santoninico <sup>(2)</sup> ed ora all'acido santonico <sup>(3)</sup>, il Santonone genera solamente un acido, il santononico, molto stabile e quando perde gli elementi dell'acqua, non ne perde mai per una sola molecola per dare l'acido lattonico corrispondente, ma per due e non ridà sempre il lattone primitivo, come fa l'acido santoninico, ma anche un isomero, come avviene con l'acido iposantoninico; il quale, com'è noto, secondo le condizioni, ora ridà il lattone primitivo, l'Iposantonina ed ora si trasforma nell'Iso-posantonina.

« Il metodo più comodo per preparare l'acido santononico è quello di sciogliere il Santonone a caldo in una soluzione d'idrato di bario, eliminare l'eccesso di barite mediante una corrente di anidride carbonica, filtrare ed alla soluzione fredda aggiungere acido acetico. Si ha un precipitato granuloso che si raccoglie su filtro alla pompa e si lava sino ad eliminazione completa dell'acido acetico.

« Si asciuga dapprima fra carta, poi si essicca completamente nel vuoto sull'acido solforico; si discioglie nell'alcool assoluto, si filtra, se occorre, si distilla l'eccesso di solvente, riducendolo a piccolo volume, e col raffreddamento si depositano delle belle laminette di lucentezza micacea che, essic-

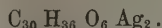
<sup>(1)</sup> Beckmann, *Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode*. Zeitschrift für physikalische Chemie T. VI, pag. 437, anno 1890.

<sup>(2)</sup> Hesse, Ber. VI. 1280.

<sup>(3)</sup> Cannizzaro e Sestini, Gazz. chim. ital. Vol. III, p. 241, anno 1873.

cate a 100°, fondono a 215°-216° con sensibile sviluppo di bollicine gassose. Si analizzarono due campioni differenti e si ebbero numeri che condussero alla formola  $C_{30} H_{38} O_6$ .

« La bibasicità venne confermata dall'analisi del sale d'argento, ottenuto per doppia decomposizione dal sale d'ammonio. I numeri forniti dall'analisi confermano la formola



« L'acido santononico è insolubile nell'acqua, molto solubile a freddo negli alcoli etilico e metilico, poco anche a caldo nell'etere, benzolo, etere acetico e cloroformio.

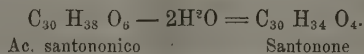
« È attivo alla luce polarizzata ed è destrogiro.

« In soluzione alcoolica si ebbe:  $[\alpha]_D = +37,08$ .

« Disidratato con l'anidride acetica ridà il Santonone nel modo perfettamente analogo con cui dall'acido iposantoninico si riottiene l'iposantonina.

« L'esperienza si fece sciogliendo a caldo l'acido nell'anidride acetica e protraendo il riscaldamento per circa un'ora. Si distillò il solvente a pressione ridotta e il residuo lavato con acqua, fu cristallizzato varie volte dall'alcool sino ad averlo perfettamente incolore.

« L'abito cristallino, la estrema solubilità nel benzolo e la temperatura di fusione non lasciarono alcun dubbio che l'acido santononico perdendo gli elementi dell'acqua s'era trasformato nel Santonone, e precisamente secondo l'equazione seguente:



#### Iso-santonone.

« Non avviene così quando come disidratante si adopera l'acido solforico. Se ad una soluzione alcoolica concentrata e ben fredda si aggiunge dell'acido solforico concentrato a poco alla volta, si agita e si continua a raffreddare con ghiaccio, pochi minuti dopo, il liquido s'intorbidisce e si deposita una sostanza bianca polverulenta molto meno solubile nell'alcool bollente e con un punto di fusione molto più elevato (280°).

« Questa sostanza è l'*Iso-santonone* isomero al Santonone.

« Allo stesso prodotto si perviene quando l'acido santononico si riscalda su b. m. in seno all'acqua od in soluzione alcoolica diluita oppure eterea.

« La soluzione alcoolica limpida ed acidissima alle carte di tornasole, dà luogo ad un precipitato bianco polverulento e perde del tutto la sua acidità.

« Il precipitato ridisciolto nell'alcool assoluto bollente non cristallizza, ma si deposita in forma di mammelloncini.

« La sostanza ricristallizzata, per dir così, dall'alcool due o tre volte, raggiunse un punto di fusione costante a 280° (bagno di paraffina) e seccata a 100°, diede numeri che concordano con la formola  $C_{30} H_{34} O_4$ .

« Anche per l'Iso-santonone si fece l'esperienza crioscopica (in soluzione acetica) e si trovarono le seguenti cifre concordantissime.

Concentrazione.	Abbassamento termometrico.	Coefficiente d'abbassamento.	Abbassamento molecolare.	Peso molecolare.
0,9353	0,08	0,085	38,93	458.

« L'Iso-santonone è una sostanza bianca, inalterabile alla luce, fonde a 280° decomponendosi. È affatto insolubile nell'acqua e nella ligroina. Pochissimo solubile a freddo, negli alcool etilico e metilico, molto più quando sono assoluti e bollenti in modo che questi due solventi si prestano benissimo per la sua purificazione. È molto solubile a freddo nel cloroformio e discretamente nel benzolo, ma non quanto il Santonone: da ambedue i solventi la sostanza può essere precipitata mediante l'aggiunta di un eccesso di ligroina.

« È poco solubile nell'etere, discretamente nell'acido e nell'etere acetico.

« Alla luce polarizzata è fortemente levogiro.

« In soluzione acetica si ebbe:  $[\alpha]_D = -264,70$ .

« È notevole il parallelismo tra le proprietà delle due iposantonine e dei due santononi.

« L'Iposantonina (p. f. = 152°-53°), immediato prodotto di trasformazione della santoninammina, fonde ad una temp. più bassa della Iso-iposantonina (p. f. = 169°-5°); la prima è destrogira, la seconda levogira e con un potere rotatorio specifico inverso e poco più che doppio di quello della prima.

« Analogamente avviene per il Santonone e l'Iso-santonone, e questa analogia si può meglio rilevare dal seguente specchietto:

Iposantonina.	Iso-iposantonina.	Santonone.	Iso-santonone
p. f. .... 154°	169°	223°	280°
$[\alpha]_D$ .... + 32,7	— 73,7	+ 129,4	— 264,7.

« Lo stesso può dirsi quanto al loro coefficiente di solubilità nei vari solventi. Così ad esempio: Il Santonone come l'Iposantonina è solubilissimo a freddo nel benzolo ed a caldo nell'alcool assoluto.

« L'Iso-santonone, come l'Iso-iposantonina, invece è poco solubile a freddo nel benzolo e difficilmente a caldo nell'alcool assoluto.

« Queste ed altre proprietà del Santonone e del suo isomero confermano sempre più l'idea della riunione di due identici residui iposantoninici.

« L'Isosantonone si può ottenere anche direttamente riducendo la santonina con acido acetico al 70 % e polvere di zinco.

« In questo caso, però, durante la reazione non si ha alcuna separazione di sostanza dal solvente come avviene per il Santonone.

« Si operò nel seguente modo:

« Si sciolsero a caldo gr. 10 di santonina in 300 cc. di acido acetico al 70 %, si aggiunse a poco per volta dello zinco in polvere e si facilitò la riduzione versando alcune stille di cloruro platinico.



« La soluzione si colorò in giallo e dopo circa sei ore di riscaldamento su b. m. si versò in gran volume d'acqua. Si ottenne così un voluminoso precipitato. Questo raccolto su filtro, fu lavato dapprima con acqua e poscia con alcool diluito che asportò la maggior parte della resina. Il residuo quasi bianco, ma tuttavia inquinato da poca resina, si sciolse nell'alcool assoluto bollente, da cui col raffreddamento si depositò sulle pareti del recipiente formando delle incrostazioni. Queste vennero ridissolte nell'alcool assoluto e lasciate depositare. Ciò si ripeté finchè l'alcool, anche ridotto a piccolo volume, restò perfettamente incolore.

« Così ottenuto. l'Iso-santonone è perfettamente bianco, fonde a  $280^{\circ}$  e presenta tutte le proprietà riferite per quello ottenuto dall'acido santononico.

« L'analisi, la determinazione crioscopica e del potere rotatorio danno numeri che coincidono con quelli già ottenuti.

« In quanto alla genesi dell'Iso-santonone bisogna ammettere che dapprima l'idrogeno nascente agendo sulla santonina dia luogo alla formazione del Santonone. Questo, assumendo gli elementi dell'acqua, generi l'ossiacido corrispondente, il quale in quelle condizioni perda di nuovo gli elementi dell'acqua per ridare non il lattone primitivo, ma il suo isomero.

« Infatti sciogliendo a caldo il Santonone nell'acido acetico al  $70\%$  e raffreddando poco dopo si riottiene in belli aghetti la sostanza inalterata; ma se si prolunga per un giorno il riscaldamento, dal liquido non si separano affatto tracce di sostanza.

« Versando il liquido in un gran volume d'acqua si ottiene un precipitato che raccolto su filtro e disciolto nell'alcool assoluto, non cristallizza più in aghetti, ma nei soliti mammelloncini dal punto di fusione  $280^{\circ}$ .

« Per dimostrare poi che il Santonone per trasformarsi nell'Iso-santonone bisogna che assuma gli elementi dell'acqua, rifeci l'esperienza adoperando l'acido acetico cristallizzabile. Scaldai la soluzione durante lo stesso tempo e ricuperai la sostanza con lo stesso metodo: dall'alcool riottenni il Santonone inalterato, cristallizzato in aghetti lucenti e col punto di fusione  $223^{\circ}$ .

« Questa trasformazione dell'uno nell'altro lattone ricorda quella dell'Iposantonina nell'Iso-iposantonina effettuata quasi nelle identiche condizioni.

« Infine ridussi pure la santonina con polvere di zinco ed acido acetico cristallizzabile ed ottenni direttamente l'Iso-santonone.

« In questo caso è da presumere che l'acqua di reazione sia sufficiente per determinare la suddetta trasformazione.

#### Acido Iso-santononico.

« Per preparare quest'acido si scioglie a caldo l'Iso-santonone nella barioite ed attraverso la soluzione ben fredda si fa passare una corrente di anidride carbonica per eliminare l'eccesso di barioite.

« Il liquido contenente il sale di bario, acidificato con acido acetico, dà

un precipitato bianco gelatinoso. Questo raccolto su filtro, lavato sino ad eliminazione completa dell'acido acetico, compresso fra carta ed essiccato nel vuoto sull'acido solforico, si presenta sotto forma di una polvere candida, solubilissima a freddo nell'alcool, cui impartisce una reazione molto acida.

« Preparato di recente fonde a  $167^{\circ}$ - $68^{\circ}$  senza alterarsi, innalzando però la temperatura sino a  $200^{\circ}$  risolidifica per fondere di nuovo a circa  $280^{\circ}$ .

« Si può scaldare per poco a  $100^{\circ}$ , senza che si alteri; invece se lo si lascia per qualche tempo a sè, a differenza dell'acido santononico, perde la sua acidità e si trasforma completamente nell'Iso-santonone.

« Tutti i tentativi per averlo in uno stato di purezza sufficiente per l'analisi andarono a vuoto; mi limitai quindi a comprovare la sua bibasicità analizzando il sale d'argento. Questo, ottenuto per doppia decomposizione da quello di bario, diede alla calcinazione numeri concordanti pure con la formola  $C_{30}H_{36}O_6Ag_2$ .

« I sali di quest'acido in soluzione acquosa sono molto instabili, ed anche a temperatura ordinaria subiscono la decomposizione idrolitica.

« La soluzione del sale di bario non solo a caldo, ma lasciata a sè per qualche tempo, a poco a poco s'intorbida e finisce dopo qualche tempo per dare un copioso precipitato misto di lattone e di carbonato baritico.

« La soluzione del sale ammonico preparata sciogliendo l'acido in piccolo eccesso di ammoniaca, appena si scalda, dà luogo ad un abbondante precipitato gelatinoso dapprima e granuloso poco dopo. A temperatura ordinaria la soluzione si mantiene limpida per qualche tempo, ma in capo a pochi giorni dal liquido si separa l'acido isosantononico in forma di una massa gelatinosa simile all'acido silicico idrato, ed a poco a poco va trasformandosi nel lattone.

« L'acido Iso-santononico anch'esso è attivo alla luce polarizzata. In soluzione alcoolica è levogiro e con un potere rotatorio  $[\alpha]_D = -40,39$ .

« L'analogia tra quest'acido e quello corrispondente all'iso-iposantonina è più evidente, specialmente in quanto riguarda la loro instabilità.

« Si differenziano però per il senso del loro potere rotatorio; dappoichè nel mentre nell'acido Iso-iposantononico è in senso inverso a quello del corrispondente lattone, nell'acido Iso-santononico si mantiene, minore sì, ma nello stesso senso del corrispondente lattone.

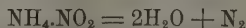
« La stessa differenza esiste tra gli acidi Ipo-santononico e santononico.

« Renderò noto fra breve i risultati della ossidazione degli acidi santononici. Per ora ho creduto degno di interesse lo studio di questi prodotti di condensazione che per la prima volta si ottengono dalla santonina ».

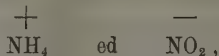
**Chimica.** — *Intorno all'influenza della dissociazione elettrolitica sulla scomposizione del nitrito ammonico in soluzione acquosa.*  
Nota di ANGELO ANGELI e GIOVANNI BOERIS, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

« È noto che le soluzioni diluite di nitrito ammonico si possono riscaldare e svaporare fino ad un certo punto senza che subiscano decomposizione, mentre invece le soluzioni concentrate svolgono in queste condizioni abbondantemente azoto (1). Questo fatto ci ha suggerito l'idea che la scomposizione del nitrito ammonico in azoto ed acqua possa essere impedita dalla dissociazione elettrolitica, che questo sale senza dubbio subisce in soluzione acquosa.

« Si potrebbe supporre che il radicale ammonio agisca sul radicale alogenico dell'acido nitroso



soltanto quando questi due residui sono riuniti allo stato salino, ma che invece i due joni:



forse in seguito alle loro cariche elettriche, non sieno in grado di reagire l'uno sull'altro.

« Per vedere se le cose vanno realmente a questo modo abbiamo fatto alcune esperienze, che comunichiamo brevemente in questa Nota, studiando l'azione che differenti sali esercitano sulla velocità di decomposizione di soluzioni diluite di nitrito ammonico.

« In seguito alle esperienze di Nernst, Noyes (2) ed altri, si deve ammettere, che aggiungendo ad una soluzione di nitrito d'ammonio una soluzione di un altro nitrito o di un sale d'ammonio, che hanno col primo un jone in comune, il grado di dissociazione del nitrito ammonico venga diminuito. Quindi l'aggiunta di cloruro ammonico o di nitrito sodico ad una soluzione diluita di nitrito ammonico dovrà produrre l'effetto di un aumento di concentrazione. La quantità d'azoto, che si svolge dovrà, perciò in questo caso essere aumentata. Gli altri sali invece non potranno influire sulla velocità di decomposizione.

« L'apparato di cui ci servimmo a questo scopo era molto semplice, e consisteva in una campanella di vetro graduata, della capacità di circa 12 c.c. Vi s'introduceva dapprima un certo volume della soluzione, si riempiva di mercurio e quindi vi si adattava, mediante un tappo di gomma, un tubo di

(1) Bohlign, Liebig's Annalen, 125, 21; Berthelot, Berl. Berichte, VI, 1559; Loew, ibid., XXIII, 3018; Gmelin-Krant, Handbuch, I, Abth. 2, 576.

(2) Zeitschrift für Phys. Chem., 4, 372; 6, 241; 9, 603.

vetro, munito di una bolla per impedire l'efflusso del mercurio. L'apparato, capovolto, veniva immerso in un bagno d'acqua tenuto a circa 90°. Dopo un certo tempo si toglieva la campanella dal bagno, si apriva sotto l'acqua e, dopo raffreddamento, si faceva la lettura dell'azoto raccolto. I volumi d'azoto misurati direttamente non vennero ridotti a 0° e 760 mm., perchè operando sempre nelle stesse condizioni di temperatura e pressione i risultati erano ugualmente fra loro comparabili. Preparammo dapprima una soluzione di nitrito ammonico al 2 %, decomponendo il nitrito d'argento con l'esatta quantità di cloruro d'ammonio. Si misero indi nella campanella graduata 2 c. c. per volta di questa soluzione allungandola con altrettanti c. c. di una soluzione di cloruro ammonico al 20 %, di nitrito sodico al 20 % o di acqua. I risultati sono i seguenti:

Sostanza aggiunta.	Tempo.	Azoto sviluppato.
NH <sub>4</sub> Cl	5 minuti	5,0 c. c.
Na NO <sub>2</sub>	8 "	3,5 "
H <sub>2</sub> O	30 "	0,8 "

« Il fenomeno rimane lo stesso impiegando invece del nitrito ammonico un miscuglio di circa gr. 2 di solfato d'ammonio e dell'equivalente quantità di nitrito potassico sciolti in 100 c. c. d'acqua. Eseguendo le esperienze nel modo indicato, ed aggiungendo successivamente al liquido soluzioni, tutte al 20 %, di cloruro ammonico, nitrico sodico, cloruro di sodio, solfato di magnesio, acetato di sodio, ottenemmo questi risultati:

Sostanza impiegata.	Tempo.	Azoto sviluppato.
NH <sub>4</sub> Cl	31 minuti	4,0 c. c.
Na NO <sub>2</sub>	31 "	3,0 "
H <sub>2</sub> O	39 "	0,1 "

« Gli altri sali dettero lo stesso volume d'azoto, che si ebbe per aggiunta d'acqua.

« Questi risultati, ottenuti con esperienze preliminari, e perciò di valore soltanto approssimato, mostrano, in ogni modo, assai bene come il cloruro ammonico ed il nitrito sodico esercitino una notevole influenza acceleratrice sulla decomposizione delle soluzioni diluite di nitrito d'ammonio.

« Questi studi saranno continuati ed estesi ad altre scomposizioni analoghe ».

## PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia la dolorosa notizia della morte dell'ing. FELICE GIORDANO, avvenuta il 16 luglio 1892. Apparteneva il defunto all'Accademia come Corrispondente, sino dal 4 febbraio 1890.

## ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alla elezione di Soci e di Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria I, per la *Geografia matematica e fisica*: LORENZONI GIOVANNI.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: FERRARIS GALILEO.

Nella Categoria IV, per la *Patologia*: FOÀ PIO.

Furono eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: LIE SOPHUS; per la *Meccanica*: LÉAUTÉ ENRICO.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: HERTZ ENRICO.

Nella Categoria IV, per la *Fisiologia*: HEIDENHAIN RODOLFO e SCHIFF MAURIZIO.

Furono inoltre eletti Corrispondenti:

Nella Categoria II, per la *Fisica*: NACCARI ANDREA.

Nella Categoria IV, per la *Fisiologia*: OEHL EUSEBIO.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal PRESIDENTE con Circolare del 16 luglio 1892; le nomine dei Soci nazionali e stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

P. B.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 7 agosto 1892.*

~~~~~

**Patologia.** — *Ulteriori ricerche sulla cura della rabbia sviluppata* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrispondente prof. GUIDO TIZZONI e del dott. EUGENIO CENTANNI.

« In un nostro precedente lavoro <sup>(2)</sup> noi abbiamo largamente dimostrato che il siero di sangue di conigli immunizzati contro la rabbia a grado così elevato da sopportare senza alcun danno ripetute inoculazioni subdurali con virus fisso, serve non solo a prevenire la rabbia o ad impedirne lo sviluppo quando quel siero sia iniettato nei primi momenti del periodo d'incubazione, ma ancora a guarire quella malattia in uno stadio più avanzato di essa e quando il quadro morboso che le è proprio, sia più o meno completamente sviluppato.

« E prima di questo, in un altro lavoro <sup>(3)</sup> col quale ebbero principio le

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Patologia generale di Bologna, diretto dal prof. Guido Tizzoni.

(2) G. Tizzoni ed E. Centanni, *Ueber die Art, bei Thieren die schon ausgebrochene Rabies zu heilen*. Deut. med. Wochen., n. 27, 1892. — Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, seduta 8 maggio 1892. — Riforma medica, n. 109, maggio 1892.

(3) G. Tizzoni e R. Schwarz, *La profilassi e la cura della rabbia col sangue degli animali vaccinati contro quella malattia*. Rif. medica, n. 18-19, gennaio 1892. — Rendiconti della R. Accademia delle scienze di Bologna, seduta 10 gennaio 1892.

ricerche eseguite in questo laboratorio sull'immunità nella rabbia, uno di noi insieme col dott. Schwarz, allora assistente a questo Istituto, aveva cercato di ottenere allo stato solido, per quanto non assolutamente pura, anzi com-mista a molti altri corpi albuminoidi, la sostanza attiva del siero di animali vaccinati contro la rabbia, e aveva dimostrato che quella sostanza viene precipitata dall'alcool, e che il precipitato così ottenuto ripreso con acqua e mescolato in vitro con emulsione di midollo di cane rabbioso, è capace di annullarne completamente la virulenza.

« Studiando poi nell'organismo l'azione contro il virus rabido di questo precipitato alcoolico, al fine di determinare se essa fosse pari a quella del siero di animale immunizzato da cui quel precipitato derivava, non ottenemmo a tal riguardo nessun risultato positivo, cioè non riuscimmo con quello a salvare come col siero gli animali dalla rabbia.

« Per altro, siccome per risolvere tale questione non fu fatto che un solo esperimento, e siccome questo venne eseguito con materiale ricavato da animali che avevano raggiunto solo un primo grado d'immunizzazione e di cui il siero direttamente iniettato non dava risultato positivo costante, così le conclusioni tratte a tal riguardo nel lavoro citato non potevano e non dovevano essere considerate come definitive.

« Perciò volemmo vedere se conclusioni diverse si ottenessero invece con materiale avuto da animali immunizzati a grado più elevato, cioè contro il virus costante, e quali ulteriormente, per il perfezionamento dei metodi di vaccinazione, siamo riusciti ad avere.

« Il materiale per queste ricerche fu preso da animali immunizzati contro il virus fisso, che avevano resistito più volte alla inoculazione subdurale o endovenosa di questo virus; il sangue veniva preso col metodo solito da una grossa arteria e in modo del tutto asettico; il siero separato e raccolto da questo sangue, era precipitato con 10 volumi di alcool assoluto, ed il precipitato asciugato e disseccato nel vuoto sopra acido solforico.

« Di questi animali alcuni avevano fornito già il siero per altri esperimenti, e si aveva quindi la prova del potere immunizzante del loro sangue e della quantità necessaria di esso per salvare un animale dalla rabbia a un dato periodo di malattia; altri invece servivano per la prima volta.

« La prova poi dell'avvenuta immunizzazione dopo l'iniezione del precipitato alcoolico ripreso con acqua, fu fatta sempre, come negli esperimenti coll'iniezione diretta di siero di sangue riportati nel nostro precedente lavoro, con inoculazione nel nervo sciatico di virus rabido di strada. Le iniezioni immunizzanti furono sempre incominciate non prima di 8 giorni dacchè era stata con quel virus praticata l'infezione. Questo per esser certi che il precipitato alcoolico di cui si studiava l'azione, non solo valeva nell'organismo contro il virus rabido, ma godeva ancora di questa sua azione immunizzante a grado molto elevato, e tanto da essere efficace, oltre che come preservativo, anche

come curativo della rabbia, ed eziandio quando il virus erasi diffuso al sistema nervoso centrale ed erano apparsi i sintomi della malattia.

« Il precipitato alcoolico ottenuto da 14-21 cmc. di siero di sangue, e del peso che per i vari esperimenti oscillava da gr. 0,90 a gr. 1,30, era diviso in 5 o 6 dosi di 0,18-0,25 gr. ciascuna, dosi che erano sciolte in poca acqua sterilizzata (1-2 cmc.), fino ad ottenere una soluzione giallognola, gommosa, che s'iniettava subito appena preparata nel connettivo sottocutaneo dell'animale che si voleva curare.

« Dopo questo, ecco senz'altro i protocolli dei nostri esperimenti.

*Esperimento 1°.* — L'animale è infettato il 20 maggio 1892 e la cura comincia al 9° giorno d'incubazione. Il materiale viene preparato traendo il sangue a due animali immunizzati contro il virus fisso e mescolando il siero da entrambi ottenuto; della massa totale, cmc. 42, una metà viene precipitata coll'alcool e l'altra metà iniettata ad un coniglio di confronto. La sostanza secca pesa gr. 1,20 e viene divisa in 6 dosi uguali, che si iniettano ciascuna per 6 giorni consecutivi, cioè fino al 16° giorno dopo l'infezione. I fenomeni comparsi regrediscono rapidamente in seguito della cura, e l'animale fino al presente, due mesi e mezzo dopo l'infezione, è vissuto sempre in ottime condizioni. Anche l'animale curato parallelamente col siero a dosi corrispondenti, dopo queste iniezioni, non ha presentato più nessun fenomeno rabbioso ed esso pure vive al presente.

« Un terzo animale infettato contemporaneamente ai due curati e lasciato per controllo, morì di rabbia al 18° giorno.

*Esperimento 2°.* — L'animale è infettato il 7 giugno 1892. La cura comincia al 9° giorno di malattia e dura 5 giorni consecutivi, iniettando in complesso gr. 1,00 di precipitato alcoolico, ottenuto da 20 cmc. di siero di animale immunizzato. Dopo quella cura fino al presente, due mesi dopo subita l'infezione, non si è presentato mai nell'animale nessun fenomeno morboso.

« Il controllo di questo animale è morto al 19° giorno.

*Esperimento 3°.* — L'infezione ha luogo il 24 giugno 1892. La cura comincia al principio dell'8° giorno dopo l'infezione, iniettando complessivamente gr. 1,30 di precipitato alcoolico proveniente da 17 cmc. di siero d'animale immunizzato, diviso in 5 dosi per cinque giorni consecutivi. L'animale vive anch'esso al presente nelle migliori condizioni di salute.

« Il suo controllo poi è morto al 20° giorno.

*Esperimento 4°.* — L'animale è infettato il 27 giugno 1892 e se ne incomincia la cura all'8° giorno di malattia. Riceve gr. 0,90 di precipitato alcoolico ottenuto da 14 cmc. di siero di animale immunizzato, diviso in cinque dosi quotidiane.

Anche quest'animale vive ora in ottimo stato.

« Il suo controllo morì al 20° giorno dopo l'infezione.

« Questi i nostri esperimenti, a cui non abbiamo creduto conveniente aggiungere altri, sia per risparmiare del materiale prezioso, sia perchè il loro numero, avuto specialmente riguardo alla qualità dell'infezione, la quale non offre nella sua evoluzione sperimentale che rarissime eccezioni, e al modo sicuro con cui quella fu determinata, deve ritenersi più che sufficiente per giudicare.

« Non abbiamo poi creduto necessario, per dare il nostro giudizio, di attendere che nei nostri esperimenti fosse trascorso un tempo più lungo, poichè se questo può essere necessario nel concludere sulle iniezioni preservative, specie quando fatte con siero e suoi prodotti ricavati da animali a primo grado d'immunizzazione, che possono, riducendo in quantità e non distruggendo completamente il virus inoculato, avere per solo effetto quello di allungare il periodo d'incubazione della malattia, come se primitivamente di quel virus ne fossero inoculate quantità minime o molto piccole, lo stesso non deve accadere quando si incomincia la cura a malattia già sviluppata e si adopera del siero di forza molto grande.

« Infatti si comprende facilmente che se in quest'ultimo caso si riesce ad ottenere qualche effetto, molto più se si arriva a salvare l'animale, ciò non può aversi che a patto di adoperare un materiale di tal forza che valga a distruggere quantità grandissime di virus, tutto quanto se ne era oramai colonizzato nel sistema nervoso di quegli animali. Del resto nei nostri esperimenti, specie nei due primi, è già trascorso il tempo sufficiente per giudicare con sicurezza; tutti poi indistintamente hanno di gran lunga sorpassato il tempo in cui, senza eccezione nessuna, ebbero a morire i rispettivi controlli.

« Pertanto le ricerche qui esposte conducono per la rabbia a conclusioni analoghe a quelle già ottenute per il tetano <sup>(1)</sup>, cioè che col mezzo della precipitazione con alcool assoluto si può avere allo stato solido, insieme con altri corpi albuminoidi, la sostanza attiva del siero di animali vaccinati per quella malattia; e che quel precipitato, ridiscioltto con acqua, può benissimo sostituire il siero di sangue dal quale deriva, tanto nella sua azione in vitro contro il virus rabido, quanto in quella che dispiega nell'animale rabbioso.

« Che poi il precipitato alcoolico conservi lo stesso grado di azione del siero del sangue, ciò è abbastanza chiaramente dimostrato dall'Esperimento 1°, in cui, sperimentando nelle stesse condizioni in due animali, si ebbe dal precipitato alcoolico lo stesso effetto benefico che si ottenne per quantità di siero eguali a quelle da cui quel precipitato era stato ottenuto.

« Questo è fatto certamente d'importanza non lieve scientifica e pratica. In vero esso, oltre a confermare le nostre precedenti ricerche sulla cura della rabbia sviluppata, ci fa conoscere ancora una delle proprietà di quella sostanza del siero di animali vaccinati che agisce contro il virus rabido, e ci permette inoltre di averla sotto una forma in cui è possibile conservarla indefinitamente inalterata. Così ci è dato il mezzo di poter raccogliere poco a poco dagli animali vaccinati la sostanza attiva del loro siero, fino ad accumularne quelle quantità che sono necessarie per sperimentarla sull'uomo, di poterla sempre avere pronta per tale esperimento ed in forma che riesce facile per la spe-

(1) G. Tizzoni e G. Cattani, *Sulle proprietà dell'antitossina del tetano*. Rif. medica, n. 102, maggio 1891. — Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, seduta del 5 aprile 1891.

dizione e per l'uso. Questo si può dire essere il primo passo per utilizzare nell'uomo il siero di sangue di animali vaccinati contro la rabbia, rispettivamente quella sostanza a cui esso deve le sue proprietà immunizzanti e curative.

« Riguardo poi alla dose minima di precipitato alcoolico necessaria per curare un coniglio rabbioso, noi non possiamo pronunciare in modo assoluto. Non possiamo escludere infatti che noi, pel desiderio di ottenere costantemente risultati positivi, non abbiamo adoperato dosi superiori a quelle necessarie, e che con quantità molto minori di precipitato, non potesse egualmente ottenersi l'effetto desiderato.

« Nè abbiamo creduto doverci ulteriormente fermare su questo punto, poichè anche stabilita pel coniglio la dose minima di precipitato alcoolico sufficiente per guarirlo dalla rabbia sviluppata, noi non avremmo potuto applicare questi dati direttamente all'uomo, facendo cioè una semplice proporzione, senza tener conto della recettività diversa dell'uomo per quella malattia, della forza diversa del virus e di molte altre circostanze.

« A quest'ultima cognizione non sarà possibile arrivare altro che facendo le prove direttamente sull'uomo ».

**Matematica.** — *Su due congruenze di rette di 2° ordine e di 6ª classe.* Nota di D. MONTESANO, presentata dal Corrispondente PINCHERLE.

« Le congruenze di rette esaminate nella presente Nota sono entrambe costituite dalle generatrici di  $\infty^1$  coni di 2° grado aventi i vertici su una linea razionale di 3° ordine che è gobba per la prima di esse e piana per la seconda. La prima delle congruenze studiate forma con un'altra di egual tipo la congruenza delle generatrici dei coni di una rete di quadriche i cui punti base si distribuiscono in quattro coppie costituite ciascuna da punti infinitamente vicini, mentre la seconda è costituita dalle generatrici dei coni di una rete di quadriche aventi in comune cinque punti e il piano tangente in uno di essi.

« La prima congruenza appartiene ad un complesso tetraedrale, la seconda ad un complesso di 3° grado dotato di una stella di raggi doppi; entrambe sono rappresentabili su di un piano; nè oltre di esse ed oltre la congruenza esaminata nell'altra mia Nota *Su una congruenza di rette di 2° ordine e di 4ª classe* <sup>(1)</sup>, vi è alcun'altra congruenza non degenera di 2° ordine costituita da le generatrici di  $\infty^1$  coni quadrici aventi i vertici su di un'unica linea d'ordine superiore al primo <sup>(2)</sup>.

(1) Atti della R. Accademia delle scienze di Torino, vol. XXVII.

(2) Di tutte e tre queste congruenze fa cenno lo Sturm nella sua Nota sulle congruenze di rette di 2° ordine (Math. Annalen, Bd. XXXVI).



« 1. Nella Nota *Su una congruenza di rette di 2° ordine e di 4ª classe* sono stati esaminati vari spezzamenti della curva nodale  $K_6$  di una rete  $R$  di quadriche, nell'ipotesi che le superficie della rete non avessero in comune alcuna linea, e che le polarità dovute ad esse non ammettessero alcuna coppia di elementi corrispondenti in comune.

« Oltre gli spezzamenti esaminati ve ne è un altro solo possibile nelle ipotesi anzidette, ed è quello in cui la curva nodale della rete  $R$  si scinde in due cubiche gobbe  $K_3, K'_3$  aventi quattro punti in comune.

« Se tale spezzamento si verifica, nell'involuzione di 3° grado  $I$  dello spazio costituita dalle coppie di punti reciproci rispetto alle superficie della rete, non potranno essere a due a due coniugate fra loro le corde di ciascuna di queste due linee che risultano fondamentali per la  $I$ ; ma alle corde dell'una linea dovranno essere coniugate le corde dell'altra, perchè se si corrispondessero nella  $I$  due corde della  $K_3$ , uno qualunque dei quattro punti di appoggio delle due corde con la curva avrebbe per corrispondente nella  $I$  una retta trisecante della  $K'_3$  situata nel piano degli altri tre punti (Nota cit. § 1) il che è assurdo. Ne segue che alle tangenti  $t_n, t'_n$  delle  $K_3, K'_3$  in uno qualunque  $A_n$  dei quattro punti  $A_1, \dots, A_4$  comuni alle due linee, corrisponderanno nella  $I$  due corde  $c'_n, c_n$  delle  $K'_3, K_3$  e i due tetraedri che hanno per vertici l'uno i punti comuni alle  $K_3, t_n$  ed alle  $K'_3, c'_n$ , l'altro i punti comuni alle  $K_3, c_n$  ed alle  $K'_3, t'_n$  saranno autoreciproci il primo rispetto alle quadriche di un fascio  $\varphi$  della  $R$ , l'altro rispetto alle quadriche di un secondo fascio  $\varphi'$  della stessa  $R$ . E siccome in ciascuno dei tetraedri accennati due vertici coincidono in  $A_n$ , perciò i due fasci saranno costituiti rispettivamente l'uno da quadriche tangenti in  $A_n$  al piano  $A_n c'_n$ , l'altro da quadriche tangenti nello stesso punto al piano  $A_n c_n$ , sicchè le quadriche della rete  $R$  saranno tangenti in  $A_n$  alla retta  $a_n$  comune ai piani accennati.

« Resta con ciò dimostrato che per lo spezzamento della curva nodale  $K_6$  di una rete  $R$  di quadriche in due cubiche gobbe, è necessario che gli otto punti base della rete  $R$  si distribuiscano in quattro coppie ciascuna costituita da due punti infinitamente vicini.

« Inversamente è agevole riconoscere che questa condizione è anche sufficiente per lo spezzamento in questione.

« Si noti infatti da prima che presi ad arbitrio sei punti  $P_1, \dots, P_6$  nello spazio, le coppie di punti che con i precedenti formano gruppi base di reti di quadriche, costituiscono un'involuzione di 7° grado  $I_7$  <sup>(1)</sup>, nella quale corrisponde per intero ad ogni suo punto la  $C_3 \equiv P_1 \dots P_6$  ed una qualunque delle rette  $r_1, \dots, r_{15}$  che uniscono a due a due i punti  $P_1, \dots, P_6$ . Nella  $I_7$  risultano unite le corde della  $C_3$  anzidetta e la superficie punteggiata unita

(1) Vegg. Geiser, *Ueber zwei geometrische Probleme*. Giornale di Crelle, vol. LXVII; e Reye, *Geometria di posizione*. Parte 2ª, lezione 30ª.

è una  $U_4 \equiv (P_1 \dots P_6)^2 C_3 r_1 \dots r_{15} s_1 \dots s_{10}$ , avendo indicato con  $s_i$  la retta comune ad un piano che passi per tre dei punti  $P_1, \dots, P_6$  ed al piano che contiene gli altri tre. Ogni punto  $P$  di tale superficie  $U_4$  è vertice di un cono quadrico che passa per  $P_1, \dots, P_6$  <sup>(1)</sup>; ed il secondo punto base della rete delle quadriche passanti per  $P, P_1, \dots, P_6$  è il punto infinitamente vicino a  $P$  su la corda  $c$  della  $C_3$  uscente da  $P$ , la quale corda sega ulteriormente la  $U_4$  nel punto  $P'$  coniugato armonico a  $P$  rispetto ai due punti di appoggio della  $c$  con la  $C_3$ . Da quest'ultimo fatto deriva che la  $U_4$  è coniugata a se stessa nell'involuzione  $T_3$  dello spazio costituita dalle coppie di punti reciproci rispetto alle quadriche passanti per  $C_3$  <sup>(2)</sup>.

« Ora se i punti  $P_1, P_2; P_3, P_4; P_5, P_6$  coincidono rispettivamente in  $A_1, A_2, A_3$  su le rette  $a_1, a_2, a_3$ , dalla superficie  $U_4$  del caso precedente si stacca il piano  $\alpha \equiv A_1 A_2 A_3$  (perchè questo contato due volte forma un cono che contiene i sei punti dati) e la restante parte della  $U_4$  risulta la superficie  $U_3$  coniugata al precedente piano nell'involuzione  $T_3$  determinata dalla cubica gobba  $\gamma^{(4)}$ , che passa per i punti  $A_1, A_2, A_3$  e tocca in essi rispettivamente le rette  $a_1, a_2, a_3$ ; sicchè la  $U_3$  ha per punti doppi i punti  $A_1, A_2, A_3$ , e contiene le  $a_1, a_2, a_3$  e la  $\gamma^{(4)}$  ora indicata. E se  $A_4$  è un punto arbitrario della superficie che si trovi su la corda  $a_4$  della  $\gamma^{(4)}$ , e che perciò risulta il coniugato armonico del punto di sezione della  $a_4$  col piano  $A_1 A_2 A_3$  rispetto ai punti di appoggio della stessa retta con la  $\gamma^{(4)}$ , vi è una rete  $R$  costituita da quadriche che passano per i punti  $A_1, \dots, A_4$  e toccano in essi rispettivamente le rette  $a_1, \dots, a_4$ . La curva nodale di tale rete  $R$  dovendo trovarsi oltre che sulla superficie  $U_3 \equiv (A_1 A_2 A_3)^2 a_1 a_2 a_3 A_4$  adesso indicata, su le superficie analoghe  $U'_3 \equiv (A_1 A_2 A_4)^2 a_1 a_2 a_4 A_3$ ,  $U''_3 \equiv (A_1 A_3 A_4)^2 a_1 a_3 a_4 A_2$ ,  $U'''_3 \equiv (A_2 A_3 A_4) a_2 a_3 a_4 A_1$ , ammette per elementi doppi i punti  $A_1, \dots, A_4$ , e quindi si spezza in due cubiche gobbe  $K_3, K'_3$  aventi in comune i punti  $A_1, \dots, A_4$ .

« E siccome in generale ogni retta che unisce due punti base di una rete di quadriche, si appoggia alla curva nodale delle rete in due punti che trovansi anche sulla cubica gobba che passa per gli altri sei punti base della rete, perciò le rette  $a_1, \dots, a_4$  sono corde comuni alle due cubiche  $K_3, K'_3$  e i punti in cui una qualunque  $a_i$  di esse incontra oltre che in  $A_i$  le  $K_3, K'_3$ , sono i punti  $B_i, B'_i$  in cui essa sega la cubica gobba  $\gamma_i$  che è tangente alle

(1) Cfr. Battaglini, *Sui complessi di 2° grado*, § 1. Memorie della R. Accademia dei Lincei, serie 3ª, vol. III.

(2) Per tale corrispondenza studiata da prima dal Geiser, *Zur Theorie der Flächen zweiten und dritten Grades*, § XII. Giornale di Crelle t. LXIX e posteriormente da Sturm, *Ueber das Flachennetz zweiter Ordnung*. Giornale di Crelle, t. LXX, § 49 vegg. anche Reye, *Geometria di posizione* (Parte 2ª, lez. 14ª); e Cantone, *Teoremi sulla cubica gobba*. Rendiconti della R. Accademia delle Scienze di Napoli, agosto 1886.

$a_l, a_m, a_n$  nei punti  $A_l, A_m, A_n$  rispettivamente (per  $i, l, m, n = 1, 2, 3, 4$  in qualunque ordine).

« Di più per la proprietà già dimostrata che il coniugato armonico del punto  $A_i$  rispetto ai punti  $B_i, B'_i$  trovasi sul piano  $\alpha_i \equiv A_l A_m A_n$ , si ha che in una qualunque trasformazione birazionale (3, 3) fra due sistemi dello spazio che ai piani dell'un sistema faccia corrispondere nell'altro sistema delle  $\Phi_3 \equiv (A_1 \dots A_4)^2$  o delle  $\Psi'_3 \equiv (A'_1 \dots A'_4)^2$  alle cubiche  $K_3, K'_3$  linee nodali della rete  $R$  corrispondono due rette  $k, k'$  si fatte che sulla retta  $a'_i$  della stella  $(A'_i)$  appoggiata alle  $k, k'$  i due punti di sezione con tali rette sono separati armonicamente dal punto  $A'_i$  e dal punto di sezione della  $a'_i$  col piano  $\alpha'_i \equiv A'_l A'_m A'_n$ , sicchè le  $k, k'$  appartengono ad una quadrica  $S'_2$ , rispetto alla quale il tetraedro  $A'_1 A'_2 A'_3 A'_4$  è autoreciproco, e corrispondentemente le  $K_3, K'_3$  appartengono ad una  $S_6 \equiv (A_1 \dots A_4)^4$  che passa due volte per gli spigoli del tetraedro  $A_1 A_2 A_3 A_4$  ed è coniugata a se stessa nelle quattro omologie armoniche che hanno per centri i vertici di tale tetraedro e per piani assiali le faccie rispettivamente opposte di esso.

« E dalla proprietà già dimostrata che ogni tetraedro autoreciproco rispetto alle quadriche di un fascio della rete  $R$ , la cui curva nodale si scinda in due cubiche  $K_3, K'_3$ , ha due vertici su ciascuna di tali linee, si deduce che la congruenza costituita dalle generatrici dei coni della rete si spezza nel caso in questione in due congruenze  $Q_{2,6}, Q'_{2,6}$  entrambe di egual tipo, di 2° ordine cioè e di 6ª classe, costituite ciascuna da le generatrici di  $\infty^1$  coni quadrici aventi i vertici su una ( $K_3$  o  $K'_3$ ) delle curve nodali e passanti per i punti  $A_1, \dots A_4$  nei quali toccano le rette  $a_1, \dots a_4$  rispettivamente.

« Uno qualunque dei punti  $A_1, \dots A_4$  è vertice di due coni di ciascuna delle  $Q, Q'$ ; l'uno è il cono della rete  $R$ , l'altro è quello che proietta la linea singolare della congruenza.

« 2. *Le congruenze  $Q_{2,6}, Q'_{2,6}$  ora ottenute appartengono ciascuna ad un complesso tetraedrale i cui punti singolari sono  $A_1, \dots A_4$ .*

« Si consideri infatti il complesso tetraedrale  $\Gamma$  che contiene le stelle di rette  $(A_1), \dots (A_4)$  e la congruenza  $Q_{1,2}$  che ha per direttrici la retta  $a_1$  e la conica  $\chi_2 \equiv A_2 A_3 A_4$  sezione del piano  $\alpha_1 \equiv A_2 A_3 A_4$  col cono  $\chi_2$  che proietta da  $A_1$  la linea singolare  $K_3$  della  $Q_{2,6}$ .

« Il cono del complesso che ha per vertice un qualunque punto  $P$  dello spazio, sega la retta  $a_1$ , oltre che in  $A_1$ , nel punto di sezione con il raggio  $r$  della  $Q_{1,2}$  anzidetta uscente da  $P$ , sicchè se questo punto si trova sul cono  $\chi_2$  ora indicato, il raggio  $r$  appartiene al cono  $\chi_2$  e i due punti di sezione del cono del complesso di vertice  $P$  con la  $a_1$  coincidono in  $A_1$ . Ne segue che i coni del complesso  $\Gamma$  che hanno i vertici sulla  $K_3$ , passano per i punti  $A_1, \dots A_4$  e nel primo di questi punti toccano la retta  $a_1$ , sicchè coincidono con i coni della  $Q_{2,6}$ , e ne segue il teorema.

« E pel fatto che i coni indicati sono del pari tangenti alle  $a_2, a_3, a_4$

ne segue che queste rette sono prime direttrici di congruenze del complesso  $\Gamma$  le cui seconde direttrici sono le proiezioni della curva  $K_3$  fatte rispettivamente dai punti  $A_2, A_3, A_4$  sui piani

$$\alpha_2 \equiv A_3 A_4 A_1, \alpha_3 \equiv A_4 A_1 A_2, \alpha_4 \equiv A_1 A_2 A_3;$$

ed il ragionamento fatto permette di affermare inversamente che:

« I coni di un complesso tetraedrale  $\Gamma$  che hanno i vertici su di una cubica gobba  $K_3$  passante per i punti singolari  $A_1, \dots, A_4$  di  $\Gamma$ , formano una congruenza  $Q_{2,6}$  del tipo in esame, se le corde della  $K_3$  non appartengono al complesso.

« Le rette  $\alpha_1, \dots, \alpha_4$  a cui risultano tangenti i coni della  $Q_{2,6}$  sono le seconde direttrici di quelle congruenze del complesso che ammettono per prime direttrici le coniche proiezioni della  $K_3$  da i singoli vertici del tetraedro  $A_1 \dots A_4$  sulle faccie opposte.

« I sei raggi doppi  $A_1 A_2, \dots, A_3 A_4$  del complesso  $\Gamma$  sono anche doppi per la  $Q_{2,6}$ , nè questa ammette piani singolari.

« I coni di  $\Gamma$  che hanno i vertici su una retta arbitraria  $r$  dello spazio segano la  $K_3$ , oltre che in  $A_1, \dots, A_4$ , in coppie di punti coniugati in una corrispondenza involutoria (2, 2), i cui punti uniti sono dovuti ai punti della retta  $r$  situati sulla superficie focale  $\Phi$  della congruenza  $Q_{2,6}$ .

« Questa superficie è perciò una  $\Phi_4 \equiv K_3^2 \alpha_1 \dots \alpha_4 \gamma^{(1)} \dots \gamma^{(4)}$ , continuando a designare con  $\gamma^{(i)}$  la cubica gobba che ha per corda la  $\alpha_i$  ed è tangente alle altre tre delle rette  $\alpha_1, \dots, \alpha_4$  nei punti  $A$  situati su di esse.

« Inversamente i coni di 2° grado circoscritti ad una superficie  $\Phi_4 \equiv K_3^2$  che hanno i vertici su tale linea doppia  $K_3$ , sono costituiti da rette che appartengono ad una congruenza  $Q_{2,6}$  del tipo in esame, perchè essi contengono tutti i quattro punti  $A_1, \dots, A_4$  della  $K_3$  per i quali passano coppie di generatrici della superficie costituite ciascuna da rette infinitamente vicine, e toccano rispettivamente queste generatrici  $\alpha_1, \dots, \alpha_4$  nei punti  $A_1, \dots, A_4$  da cui escono <sup>(1)</sup>.

« Due generatrici  $g, g'$  infinitamente vicine della  $\Phi_4$  determinano con la  $K_3$  una quadrica su la quale la schiera delle secanti semplici della  $K_3$  essendo costituita da rette tangenti alla  $\Phi_4$  appoggiate alla  $K_3$ , fa parte della congruenza  $Q_{2,6}$ .

« Questa perciò ammette oltre il sistema  $\Sigma$  dei coni che la formano, anche un sistema  $\infty^1 \Sigma'$  di schiere rigate di cui fanno parte i quattro coni che da  $A_1, \dots, A_4$  proiettano la  $K_3$ , i quali sono dovuti alle generatrici  $\alpha_1, \dots, \alpha_4$  della superficie  $\Phi$ .

(1) L'esistenza di questi punti può dedursi con la maggiore semplicità sia dalla considerazione diretta dei punti di sezione della  $K_3$  doppia con un qualunque cono della congruenza, sia dalla rappresentazione della superficie  $\Phi_4$  su di un piano, in riguardo alla quale veggasi: Armenante, *Intorno alla rappresentazione delle superficie gobbe di genere  $p=0$  sopra un piano*. Annali di Matematica, serie 2ª, tom. IV, § 8 e 9.



« E siccome un raggio arbitrario della congruenza appartiene ad un solo cono di  $\Sigma$  e ad un'unica schiera di  $\Sigma'$ , e viceversa un cono di  $\Sigma$  ed una schiera rigata di  $\Sigma'$  hanno un unico raggio in comune, perciò riferiti proiettivamente i sistemi  $\Sigma$  e  $\Sigma'$  a due fasci di raggi distinti (S), (S') di un medesimo piano  $\pi$  (ciò che è possibile perchè i sistemi  $\Sigma, \Sigma'$  sono riferiti con corrispondenza univoca al sistema dei punti della  $K_3$  ed a quello delle generatrici della  $\Phi_4 \equiv K_3^2$ ) si viene a rappresentare la congruenza  $Q_{2,6}$  sul piano  $\pi$ , riguardando come corrispondente ad ogni raggio della  $Q_{2,6}$  il punto comune alle rette dei fasci (S), (S') che corrispondono al cono di  $\Sigma$  ed alla schiera di  $\Sigma'$  che contengono il raggio considerato.

« In tale rappresentazione i punti S, S' sono rispettivamente l'immagine di una schiera rigata di  $\Sigma$  e di un cono di  $\Sigma'$ , le rette del piano  $\pi$  sono le immagini di superficie gobbe di 4° grado della  $Q_{2,6}$  aventi per linea semplice la  $K_3$ , e la  $S_3 \equiv K_3^2 (A_1, \dots, A_4)^4$  costituita dai raggi comuni alla  $Q_{2,6}$  ed a un complesso lineare, ha per immagine su  $\pi$  una  $C_4 \equiv (SS')^2$ , sicchè il rango della  $Q_{2,6}$  (numero delle coppie di rette della congruenza situate in un medesimo fascio di raggi con una retta assegnata ad arbitrio) è 5.

« Le quadriche sostegno delle schiere rigate del sistema  $\Sigma'$ , formano una varietà quadratica appartenente alla rete di superficie di 2° ordine che ha per base la  $K_3$ . Ora si ha inversamente che:

« Essendo  $V_2$  una varietà  $\infty^1$  e quadratica di superficie di 2° ordine appartenente ad una rete  $R_0$  che abbia per linea base una cubica gobba  $K_3$ , le generatrici delle superficie della  $V_2$  che sono secanti semplici della  $K_3$  formano una congruenza  $Q_{2,6}$  del tipo che studiasi, i cui punti singolari sono i vertici  $A_1, \dots, A_4$  dei quattro coni  $H_1, \dots, H_4$  della  $R_0$  appartenenti alla  $V_2$ .

« E notando che se  $g_i$  è il fascio della  $R_0$  che ha in comune con la  $V_2$  due superficie coincidenti in  $H_i$ , (per  $i = 1, \dots, 4$ ) la retta  $a_i$  che con la  $K_3$  forma la base del fascio  $g_i$ , è la tangente nel punto  $A_i$  a tutti i coni della  $Q_{2,6}$  aventi i vertici sulla  $K_3$ , si deduce che la  $Q_{2,6}$  è del tutto individuata quando se ne dia la linea singolare  $K_3$ , i quattro punti singolari  $A_1, \dots, A_4$  ed una qualunque delle rette  $a_1, \dots, a_4$ , o quando si diano tre dei punti  $A_1, \dots, A_4$  e le rette  $a_i$  uscenti da due di essi.

« Si hanno invece  $\infty^1$  congruenze  $Q_{2,6}$  che ammettono per linea singolare una cubica assegnata  $K_3$  e per punti singolari quattro punti  $A_1, \dots, A_4$  dati su tale linea.

« Esse formano un fascio nel complesso delle seganti della  $K_3$ ; e le  $\infty^1$  cubiche  $K'_3$  che con la  $K_3$  formano la linea nodale delle corrispondenti reti R costituiscono la  $S_6 \equiv (A_1 \dots A_4)^4 K_3$  che passa con due falde per i sei spigoli del tetraedro  $A_1 A_2 A_3 A_4$  ed è coniugata a se stessa nelle quattro omologie armoniche che hanno per centri e per piani assiali i vertici e le faccie rispettivamente opposte di tale tetraedro.



« 3. Volendo ora esaminare il caso di una rete  $R$  di quadriche le cui polarità ammettano una coppia di elementi corrispondenti in comune, supporremo da prima che tale coppia sia costituita da un punto  $O$  e da un piano  $\omega$  che non si appartengano. In tale caso gli otto punti base della  $R$  risultano a due a due coniugati nell'omologia armonica di centro  $O$  e di piano assiale  $\omega$ , sicchè si trovano su quattro rette della stella  $(O)$  formanti un angolo quadrispigolo completo di cui due faccie opposte formano una quadrica degenera della  $R$ , e quindi la curva nodale della rete si spezza nei tre raggi diagonali del quadrispigolo indicato e nella curva di 3° ordine del piano  $\omega$  che è la jacobiana della rete di coniche sezioni di  $\omega$  con la rete  $R$ .

« Questa ultima linea  $\gamma_3$  contiene i tre vertici diversi da  $O$  del tetraedro autoreciproco rispetto alla quadriche di un qualsiasi fascio della  $R$ , sicchè la congruenza costituita dalle generatrici dei coni non degeneri della rete risulta una  $Q_{3,6}$  che ha per linea singolare la  $\gamma_3$ .

« Ma se il punto  $O$  ed il piano  $\omega$  si appartengono, se cioè le quadriche della rete  $R$  hanno in comune i punti  $O, P_1, \dots P_4$  ed il piano tangente  $\omega$  nel primo di essi, allora in ogni fascio della  $R$  due coni coincidono ed hanno il vertice in  $O$ , mentre gli altri due hanno i vertici sulla jacobiana della rete di sezione del piano  $\omega$  con la  $R$ , la quale curva è una  $C_3 \equiv O^2 T_1 \dots T_6$ , avendo indicato con  $T_i$  la traccia su  $\omega$  di una congiungente due dei punti  $P_1, \dots P_4$ ; sicchè la congruenza dei coni non degeneri della rete si spezza nella stella di raggi  $(O)$  ed in una congruenza  $Q_{2,6}$  avente per linea singolare la  $C_3$  ora indicata, e per punti singolari i punti  $P_1, \dots P_4$  da ognuno dei quali la  $C_3$  viene proiettata secondo un cono appartenente alla congruenza, la quale perciò contiene i sei spigoli del tetraedro  $P_1 \dots P_4$ . Di più la  $Q_{2,6}$  contiene anche il fascio di raggi  $(O - \omega)$ .

« E può affermarsi che:

*« I coni che passano per cinque punti arbitrari  $O, P_1, \dots P_4$  dello spazio e toccano nel primo di essi un piano dato  $\omega$ , costituiscono una congruenza  $Q$  di 2° ordine e di 6ª classe avente per linea singolare la cubica  $C_3$  del piano  $\omega$  che ha in  $O$  un punto doppio e si appoggia alle congiungenti a due a due i punti  $P_1, \dots P_4$ .*

« Per queste congiungenti e per la  $C_3$  passa una superficie di 3° ordine  $\Phi_3$  che ha in  $P_1, \dots P_4$  dei punti doppi e che è tangente in  $O$  al piano  $\omega$ . Essendo tale superficie correlativa nello spazio alla superficie di Steiner, il cono circoscritto ad essa avente per vertice un qualunque suo punto  $P$ , si spezza in due coni quadrici aventi in comune le rette  $PP_1, \dots PP_4$ , sicchè se il punto  $P$  è sulla  $C_3$  ora indicata, essendovi fra le tangenti alla  $\Phi_3$  che passano per  $P$ , la retta  $PO$ , uno dei coni accennati è il cono della congruenza  $Q_{2,6}$  di vertice  $P$ , e quindi la superficie focale della congruenza si spezza nel piano  $\omega$  e nella  $\Phi_3 \equiv (P_1 \dots P_4)^2 C_3$  ora ottenuta.

« Inversamente si ha che le tangenti ad una superficie di 3° ordine,

dotata di quattro punti doppi, che si appoggiano alla curva sezione della superficie con un suo piano tangente senza toccare la superficie su tale curva, formano due congruenze  $Q_{4,6}$ ,  $Q_{2,6}$ , la seconda delle quali è del tipo in esame.

« Nella rete  $R$  che contiene i coni della  $Q_{2,6}$  esistono  $\infty^1$  fasci le cui linee basi si spezzano. Una qualunque di queste  $C_4$  degeneri è costituita da un raggio  $c$  del fascio ( $O - \omega$ ) e dalla cubica gobba  $C_3$  che passa per i punti  $O, O', P_1, \dots P_4$  ed è tangente nel primo di tali punti al piano  $\omega$ , avendo indicato con  $O'$  il secondo punto di sezione del raggio  $c$  con la curva  $C_3 \equiv O^2 T_1 \dots T_6$ .

« Ora la cubica gobba secondo cui il cono della congruenza di vertice  $O'$  tocca la superficie focale  $\Phi_3$ , passa per i punti  $O', O, P_1, \dots P_4$  e quindi coincide con la  $\varrho_3$ , perciò la superficie  $\Phi_3$  risulta il luogo delle cubiche gobbe  $\varrho_3$  che con i raggi del fascio ( $O - \omega$ ) formano le curve basi degeneri di fasci della rete  $R$ .

« Le  $\varrho_3$  costituiscono sulla  $\Phi_3$  un fascio avente per base i punti  $O, P_1, \dots P_4$ , e si ha che la  $\varrho_3$  che passa per un punto arbitrario  $A$  della  $\Phi_3$  sega il piano  $\omega$  (a cui è tangente in  $O$ ) nel punto  $A'$  che è la traccia su  $\omega$  dell'unico raggio  $\alpha$  della congruenza  $Q_{2,6}$  uscente da  $A$ . Sicchè fra i punti della  $\Phi_3$  ed i raggi della  $Q_{2,6}$  vi è una corrispondenza univoca, mediante la quale può assai agevolmente ottenersi la rappresentazione più semplice della  $Q_{2,6}$  su di un piano.

« Basta rappresentare la  $\Phi_3$  su di un piano  $\sigma$  in modo che le  $\omega_3 \equiv OP_1 \dots P_4$  della superficie abbiano per immagini le rette di un fascio ( $S$ ), e riguardare come corrispondente di un raggio  $r$  della  $Q_{2,6}$  il punto  $R$  di  $\sigma$  che nella rappresentazione data della  $\Phi_3$  corrisponde al punto di contatto di questa superficie con la  $r$ . Con ciò i coni quadrici della  $Q_{2,6}$  hanno per immagini le rette del fascio ( $S$ ); i coni dovuti ai punti singolari  $P_1, \dots P_4$  hanno per immagini i lati del quadrilatero completo che ha per vertici i punti fondamentali  $A_1, \dots A_6$  della rappresentazione della  $\Phi_3$ ; i raggi del fascio ( $O - \omega$ ) hanno per immagini i punti infinitamente vicini ad  $S$  ed i raggi  $P_1 P_2, \dots P_3 P_4$  della  $Q_{2,6}$  hanno per immagini quegli stessi punti  $A_1, \dots A_6$  che ne sono le immagini nella rappresentazione della  $\Phi_3$  sul piano  $\sigma$ .

« Ne segue che la superficie  $S_3 \equiv C_3^2 (P_1 \dots P_4)^3$  costituita dai raggi comuni alla  $Q_{2,6}$  e ad un complesso lineare, ha per immagine su  $\sigma$  una  $C_3 \equiv O$ , sicchè il rango della  $Q_{2,6}$  è 5.

« Dalla rappresentazione data segue ancora che le superficie rigate di grado minimo contenute nella  $Q_{2,6}$  sono delle  $S_3$  formanti sistema lineare  $\infty^2$  le quali toccano la  $\Phi_3$  lungo le cubiche della rete di cui fa parte il fascio delle  $\varrho_3 \equiv OP_1 \dots P_4$ .

« Il complesso di grado minimo non dotato di linea direttrice a cui appartiene la  $Q_{2,6}$ , è il complesso di 3° grado  $\Gamma$  costituito dalle generatrici delle quadriche della rete  $R$  che contiene i coni della congruenza. Tale complesso  $\Gamma$  ha per raggi doppi i raggi della stella ( $O$ ) e per raggi semplici quelli delle stelle

$(P_1), \dots (P_4)$  ed ammette per superficie singolare la superficie focale  $\Phi_3$  della  $Q_{2,6}$ , per ogni punto della quale il cono del complesso  $\Gamma$  si scinde in un cono di secondo grado passante per  $O, P_1, \dots P_4$  ed in un fascio di raggi il cui piano passa per  $O$ ; come in ogni piano  $\tau$  tangente alla  $\Phi_3$  l'involuppo dei raggi del complesso  $\Gamma$  ammette per raggio doppio il raggio della congruenza  $Q_{2,6}$  che giace in  $\tau$ .

« 4. Restano ora ad esaminarsi semplicemente il caso di una rete  $R$  di quadriche le cui polarità abbiano una coppia di rette coniugate in comune ed il caso in cui le quadriche della  $R$  abbiano una retta, o una conica, o una cubica gobba in comune.

« In tutti questi casi è agevole riconoscere che le generatrici dei coni non degeneri della rete costituiscono congruenze di tipi già noti, fra le quali non ve ne è alcuna non degenerare e di 2° ordine che abbia un'unica linea singolare di ordine superiore al primo.

« Perciò può affermarsi che:

« *Esistono semplicemente tre tipi di congruenze non degeneri di 2° ordine costituite dalle generatrici di  $\infty^1$  coni di 2° grado, i cui vertici appartengano ad un'unica linea di ordine superiore al primo* ».

**Matematica.** — *A complemento di alcuni teoremi del sig. Tchebicheff*. Nota di GIOVANNI FRATTINI, presentata dal Socio BELTRAMI.

« In una Memoria del sig. Tchebicheff <sup>(1)</sup> si dimostra che, se l'equazione

$$x^2 - Dy^2 = -N$$

nella quale, come in quel che seguita, le lettere significano numeri interi e positivi, è risolubile in numeri interi e positivi, essa ammette qualche soluzione non maggiore di

$$\sqrt{\frac{N(p_1 + 1)}{2D}},$$

compresa cioè fra 0 e la limitazione qui scritta <sup>(2)</sup>. (Con  $p_1$ , si è indicato il valore di  $x$  nella soluzione minima dell'equazione

$$x^2 - Dy^2 = 1).$$

« Nella mia Nota, *Due proposizioni della teoria dei numeri e loro interpretazione geometrica* <sup>(3)</sup>, dimostrarai il seguente teorema, del quale è im-

(1) *Sur les formes quadratiques*, v. il « Journal de mathématiques pures et appliquées » 1851.

(2) Dicendo che una soluzione di un'equazione è compresa fra certe limitazioni, si alluderà sempre al valore di  $y$ , relativo a quella soluzione. Di più si riguarderanno le due limitazioni quali possibili valori della  $y$ .

(3) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1892, vol. I, 1° sem.

mediata conseguenza quello del sig. Tchebicheff: se  $1, p_1, p_2$ , ecc., sono i valori di  $x$  nelle successive soluzioni intere e positive dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = 1$ , la serie dei numeri

$$0, \sqrt{\frac{N(p_1+1)}{2D}}, \sqrt{\frac{N(p_2+1)}{2D}}, \sqrt{\frac{N(p_3+1)}{2D}}, \dots \quad (a)$$

separa le soluzioni intere e positive dell'equazione

$$x^2 - Dy^2 = -N$$

per modo, che il numero delle soluzioni comprese fra due termini consecutivi della serie è costante.

« Ora, avendo il sig. Tchebicheff altresì dimostrato <sup>(1)</sup> che l'equazione

$$x^2 - Dy^2 = N,$$

se risolubile, ammette qualche soluzione fra 0 e

$$\sqrt{\frac{N(p_1-1)}{2D}},$$

e non risultando dal contenuto del citato mio lavoro un teorema più generale anche su questo proposito, mi propongo di trovarlo con questa Nota, dimostrando che: la serie dei numeri

$$0, \sqrt{\frac{N(p_1-1)}{2D}}, \sqrt{\frac{N(p_2-1)}{2D}}, \sqrt{\frac{N(p_3-1)}{2D}}, \dots$$

separa le soluzioni intere e positive dell'equazione

$$x^2 - Dy^2 = N$$

per modo, che il numero delle soluzioni comprese fra due termini consecutivi della serie è costante <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> L. c.

<sup>(2)</sup> La seguente interpretazione geometrica, che per brevità è solo accennata, pone in nuova ed ottima luce i due teoremi così generalizzati, mostrandone vie' meglio l'indole e l'importanza. S'immagini un sistema di coordinate Cartesiane rettangolari  $x$  ed  $y$ , e, mediante parallele agli assi delle coordinate, diviso il piano in quadrati di lato eguale all'unità. Si riguardi inoltre ogni nodo della rete dei quadrati come affetto da un indice intero, eguale al valore che le coordinate del nodo medesimo conferiscono alla forma  $x^2 - Dy^2$ . Dei quattro angoli formati dalle rette  $x^2 - Dy^2 = 0$ , i due acuti saranno il campo dei nodi positivi, affetti cioè da indice positivo, e i due ottusi saranno il campo dei nodi negativi. — Ciò premesso, si considerino le sostituzioni lineari *improprie* che trasformano in sè medesima la forma  $x^2 - Dy^2$ . Ognuna di tali sostituzioni determinerà una trasformazione lineare involutoria del piano, per la quale ad un punto  $(x, y)$  corrisponderà un punto  $(x', y')$  e a questo il primo, mediante le formole

$$x = \alpha x' - D\beta y'$$

$$y = \beta x' - \alpha y';$$

significando  $\alpha$  e  $\beta$  due interi, positivi o negativi, che soddisfanno la condizione  $\alpha^2 - D\beta^2 = 1$ . Se nelle precedenti formole si pone  $x = x'$  ed  $y = y'$ , si trova che delle due equazioni risultanti l'una è conseguenza dell'altra; e che perciò ciascuna delle considerate trasfor-

« 1. Risulta dalla ricordata mia Nota che il numero delle soluzioni dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = N$  comprese fra due termini consecutivi della serie

$$0, \quad q_1 \sqrt{N}, \quad q_2 \sqrt{N}, \quad q_3 \sqrt{N}, \dots \quad (1)$$

è costante <sup>(1)</sup>.

« Confrontando la precedente serie con l'altra

$$0, \quad \sqrt{\frac{N(p_1-1)}{2D}}, \quad \sqrt{\frac{N(p_2-1)}{2D}}, \quad \sqrt{\frac{N(p_3-1)}{2D}}, \dots \quad (b)$$

è facile verificare che i termini della prima sono ordinatamente eguali ai successivi termini di posto dispari della seconda: che cioè

$$q_s \sqrt{N} = \sqrt{\frac{N(p_{2s}-1)}{2D}}.$$

Infatti, per un teorema noto,

$$p_{2s} + q_{2s} \sqrt{D} = (p_1 + q_1 \sqrt{D})^{2s} = (p_s + q_s \sqrt{D})^2 = 2Dq_s^2 + 1 + 2p_s q_s \sqrt{D}$$

e conseguentemente

$$p_{2s} = 2Dq_s^2 + 1;$$

$$q_s \sqrt{N} = \sqrt{\frac{N(p_{2s}-1)}{2D}}.$$

« Considerando ora un numero dispari di termini della (b) incominciando da 0, si supponga dimostrato che tante soluzioni sono comprese fra il primo termine e il medio, quante fra questo e l'ultimo. Potrà inferirsene senz'altro il teorema che è l'oggetto di questa Nota: che cioè il numero delle solu-

mazioni lineari ammette una retta, luogo dei punti che si trasformano in sè medesimi. Tale retta, che può chiamarsi *asse della trasformazione o della sostituzione*, passa per l'origine delle coordinate ed ha per equazione

$$\frac{y}{x} = \frac{\beta}{\alpha + 1}.$$

Ecco pertanto come possono enunciarsi i due teoremi di Tchebicheff generalizzati: Gli assi delle sostituzioni lineari improprie per le quali  $x^2 - Dy^2$  torna in sè medesima, dividono il campo dei nodi positivi di questa forma in settori angolari, col centro nel centro del campo: e in modo, che dentro ciascun settore, l'indice di qualsivoglia nodo positivo è contenuto lo stesso numero (finito) di volte. — Nella stessa maniera si diportano gli assi delle sopradette sostituzioni, per rispetto al campo dei nodi negativi della forma  $x^2 - Dy^2$ .

<sup>(1)</sup> Veramente, secondo la mia Nota, si dovrebbe escludere la limitazione superiore dai possibili valori di  $y$ , anche quando  $N$  fosse quadrato perfetto. Ma è evidente che il teorema sussiste, anche comprendendo tale limitazione: e che il numero costante relativo a questo caso si ottiene aggiungendo una unità a quello che è relativo al primo caso.



zioni comprese fra due termini consecutivi della (b) è costante. Infatti, nell'ammessa ipotesi, tante soluzioni saranno comprese fra 0 e

$$\sqrt{\frac{N(p_{2m-1}-1)}{2D}}$$

quante fra questa limitazione e

$$\sqrt{\frac{N(p_{4m-2}-1)}{2D}};$$

tante cioè fra il primo e il terzo termine della serie di cinque termini

$$0, \sqrt{\frac{N(p_{2m-2}-1)}{2D}}, \sqrt{\frac{N(p_{2m-1}-1)}{2D}}, \sqrt{\frac{N(p_{2m}-1)}{2D}}, \sqrt{\frac{N(p_{4m-2}-1)}{2D}},$$

quante fra il terzo e il quinto. D'altra parte la serie di cinque termini scritta qui sopra è uguale a quest'altra:

$$0, q_{m-1} \sqrt{N}, \sqrt{\frac{N(p_{2m-1}-1)}{2D}}, q_m \sqrt{N}, q_{2m-1} \sqrt{N};$$

e di più tante soluzioni sono fra 0 e  $q_{m-1} \sqrt{N}$  quante fra  $q_m \sqrt{N}$  e  $q_{2m-1} \sqrt{N}$  (come facilmente si vede, ricordando che è costante il numero delle soluzioni comprese fra due termini consecutivi della (1)). Perciò è chiaro che il numero delle soluzioni comprese fra il secondo e il terzo termine dell'una o dell'altra delle precedenti due serie di cinque termini, dovrà essere uguale a quello delle soluzioni fra il terzo e il quarto. — Ponendo consecutivamente  $m = 1, 2, \dots$  e per ciascun valore dato ad  $m$  applicando quest'ultima conclusione, si ottiene il teorema che si deve dimostrare.

“ 2. Rimane a dimostrarsi l'ipotesi ammessa finora, che cioè, considerando un numero dispari di termini della (b) incominciando da 0, il numero delle soluzioni comprese fra il primo termine e il medio è uguale a quello delle soluzioni fra il medio e l'ultimo.

“ Sia

$$\sqrt{\frac{N(p_n-1)}{2D}}$$

il termine della (b) che si considera come medio fra 0 e un altro termine. Quest'altro termine sarà

$$\sqrt{\frac{N(p_{2n}-1)}{2D}} = q_n \sqrt{N}.$$

“ Usando le formole di Eulero

$$y'_0 = q_n x_0 - p_n y_0$$

$$x'_0 = p_n x_0 - D q_n y_0$$

da una soluzione  $(x_0, y_0)$  dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = N$  se ne deriva un'altra  $(x'_0, y'_0)$ . Da esse si ricava

$$\begin{aligned} y_0 &= q_n x'_0 - p_n y'_0 \\ x_0 &= p_n x'_0 - Dq_n y'_0; \end{aligned}$$

il che mostra che le dette formole sono inverse di sè stesse, epperò stabiliscono fra le soluzioni dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = N$  una corrispondenza involutoria. Tale corrispondenza sussiste altresì fra le soluzioni intere e positive, entro i limiti 0 e  $q_n \sqrt{N}$  della  $y$ : ossia è tale che, se  $(x_0, y_0)$  è soluzione dell'equazione in numeri interi e positivi, dei quali  $y_0 \leq q_n \sqrt{N}$ ,  $(x'_0, y'_0)$  è una soluzione altrettale dell'equazione medesima, e reciprocamente. — Supponendo infatti che  $x_0$  ed  $y_0$  sieno positive ed  $y_0 \leq q_n \sqrt{N}$ , si verifica facilmente che  $x_0 \leq p_n \sqrt{N}$ : e poi, che

$$q_n x_0 \geq p_n y_0; \quad p_n x_0 \geq Dq_n y_0;$$

ossia  $y'_0 \geq 0$ ;  $x'_0 \geq 0$ . — Che poi  $y'_0$  non superi  $q_n \sqrt{N}$ , che cioè

$$q_n x_0 - p_n y_0 \leq q_n \sqrt{N},$$

risulta dal seguente calcolo:

$$(x_0 - \sqrt{N})(x_0 + \sqrt{N}) = Dy_0^2$$

e conseguentemente, riguardando anche il caso  $y_0 = 0$  ed  $x_0 = \sqrt{N}$ ,

$$x_0 - \sqrt{N} \leq y_0 \sqrt{D}.$$

« Ora

$$p_n^2 - Dq_n^2 = 1$$

epperò

$$q_n \sqrt{D} < p_n.$$

« Moltiplicando fra loro le due ultime disuguaglianze e semplificando, viene

$$q_n (x_0 - \sqrt{N}) \leq p_n y_0$$

ossia

$$q_n x_0 - p_n y_0 \leq q_n \sqrt{N}.$$

« 3. Accade poi che, se una delle due soluzioni coniugate  $(x_0, y_0)$ ,  $(x'_0, y'_0)$  è compresa fra le limitazioni

$$0, \sqrt{\frac{N(p_n - 1)}{2D}},$$

l'altra è compresa fra le limitazioni

$$\sqrt{\frac{N(p_n - 1)}{2D}}, q_n \sqrt{N},$$

e reciprocamente. Per dimostrarlo, basterà provare che due soluzioni coniugate disuguali non possono essere tutte e due comprese fra le prime li-

mitazioni o fra le seconde; che cioè (facendo uso nel medesimo tempo dei segni  $>$  o dei segni  $<$ ) non può essere

$$y_0 \geq \sqrt{\frac{N(p_n - 1)}{2D}}; \quad y'_0 \geq \sqrt{\frac{N(p_n - 1)}{2D}}.$$

« Infatti dalla prima di queste disuguaglianze e dalla  $x_0^2 - Dy_0^2 = N$  seguirebbe:

$$x_0 \geq \sqrt{\frac{N(p_n - 1)}{2}}.$$

« Perciò

$$x_0 + y_0 \sqrt{D} \geq \sqrt{N(p_n + q_n \sqrt{D})}.$$

« Ed elevando al quadrato, sostituendo  $x_0^2 - Dy_0^2$  invece di  $N$  e semplificando,

$$x_0 + y_0 \sqrt{D} \geq (x_0 - y_0 \sqrt{D})(p_n + q_n \sqrt{D}).$$

« Dalla quale

$$\frac{y_0}{x_0} \leq \frac{q_n}{1 + p_n}$$

ovvero

$$y_0 \leq q_n x_0 - p_n y_0$$

od anche

$$y_0 \geq y'_0.$$

« Ma, per la seconda delle due disuguaglianze ipotetiche, si dimostrerebbe similmente che

$$y'_0 \geq y_0;$$

conclusione che contraddice la precedente.

« Essendo possibile trasformare involutoriamente le soluzioni intere e positive comprese fra 0 e  $\sqrt{\frac{N(p_n - 1)}{2D}}$  in quelle comprese fra questa seconda limitazione e  $q_n \sqrt{N}$ , le prime e le seconde debbono essere in egual numero. — C. B. D.

« 4. COROLLARIO. — Se  $N$  è primo, fra 0 e  $\sqrt{\frac{N(p_n \pm 1)}{2D}}$  non può essere compresa che una sola soluzione dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = \pm N$  <sup>(1)</sup>. In tal caso le serie (a) e (b) separeranno le soluzioni intere e positive dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = -N$  o dell'altra  $x^2 - Dy^2 = N$

(1) Tchebicheff, Mem. cit.

(supposte possibili) per modo, che fra due numeri consecutivi dell'una o dell'altra serie sarà compresa una soluzione della relativa equazione, ed una sola ». <sup>(1)</sup>.

**Fisica. — Misura della costante dielettrica dello zolfo** <sup>(2)</sup>.

Nota del prof. P. CARDANI, presentata dal Socio BLASERNA.

1. *Preparazione delle lastre di zolfo.*

« Per avere delle lastre di zolfo a facce ben piane e sufficientemente parallele, ho fatto costruire due lastre di marmo quadrate di 35 cm. di lato e ben levigate. Dopo aver passata sopra le lastre della tela leggermente oleata, interposi fra di esse tre piccoli frammenti di vetro tolti da una lastra da specchio e quindi di spessore perfettamente eguale.

(1) Nel « Periodico di Matematica per l'insegnamento secondario » anni VI e VII, ho dimostrato che la formola generale per la risoluzione dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = -N$  in numeri interi e positivi è la seguente:

$$x + y\sqrt{D} = (\pm k + h\sqrt{D})(\alpha + \beta\sqrt{D})^m,$$

qualora  $\alpha$  e  $\beta$  indichino due interi positivi che soddisfanno la condizione  $\alpha^2 - D\beta^2 = 1$ , e  $k, h$  i valori della  $x$  e della  $y$  relativi al sistema di quelle soluzioni che non sono maggiori di  $\sqrt{\frac{N(\alpha+1)}{2D}}$ . Inoltre, che la formola generale per la risoluzione dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = N$  in numeri interi e positivi è

$$x + y\sqrt{D} = (k + h\sqrt{D})(\alpha + \beta\sqrt{D})^m,$$

indicando con  $k$  ed  $h$  i valori della  $x$  e della  $y$  relativi a quelle soluzioni per le quali  $h < \beta\sqrt{N}$ . Se non che, come ho dimostrato nel Periodico medesimo, limitando i valori di  $h$  alle sole soluzioni dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = N$  che non sono maggiori di  $\sqrt{\frac{N(\alpha-1)}{2D}}$ , l'ultima formola di risoluzione può essere surrogata dalla equivalente

$$x + y\sqrt{D} = (k \pm h\sqrt{D})(\alpha + \beta\sqrt{D})^m.$$

Questo ulteriore risultato, mentre dimostra l'importanza che le limitazioni dello Tchebicheff hanno per rispetto alla risoluzione dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = \mp N$  (importanza non avvertita dall'esimio Autore nella sua Memoria *Sur les formes quadratiques*, ma che apparisce chiara da quanto pubblicai in proposito nel « Periodico di Matematica ») mi obbliga a rettificare un'affermazione contenuta nel mio lavoro *Due proposizioni della teoria dei numeri e loro interpretazione geometrica*, ove, in nota, ebbi a dire la limitazione  $\sqrt{\frac{N(\alpha-1)}{2D}}$  della  $y$  insufficiente per la risoluzione dell'equazione  $x^2 - Dy^2 = N$ , e necessaria invece la considerazione della limitazione  $\beta\sqrt{N}$ . La congettura non è giusta, per ciò che ho detto qui sopra: ma non infirma in nulla il ricordato mio lavoro.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Roma. Vedi pag. 48.

« Poste così le due lastre di marmo una sopra l'altra, con carta piuttosto grossa chiusi le pareti laterali, lasciandone aperta solamente una dalla quale doveva colarsi lo zolfo fuso: di questa carta incollai diversi strati affinché potesse resistere alla pressione dello zolfo fuso.

« Così preparate le lastre di marmo e disposte verticalmente, ho fuso in una capsula di porcellana ben pulita del fiore di zolfo in sufficiente quantità e l'ho versato tra le due lastre di marmo in vicinanza di uno degli spigoli: e siccome col raffreddarsi lo zolfo si contraeva, ho seguitato a versar zolfo liquido in modo che lo spazio tra le due lastre rimanesse sempre pieno.

« Lasciato raffreddare lo zolfo lentamente, dopo parecchie ore toglieva la carta e staccava le lastre di marmo dallo zolfo. Così otteneva delle lastre bellissime di zolfo, colle facce ben levigate e perfettamente omogenee. Qualche lieve irregolarità si osservava dove lo zolfo era stato versato; ma, come dissi, queste irregolarità rimanevano in uno dei lati della lastra.

« Con carta smerigliata fina ripuliva in seguito le superfici delle lastre per togliere le tracce d'olio che vi potevano esser rimaste aderenti.

## 2. Esperienze.

« Le lastre così preparate erano interposte tra i piatti dell'elettrometro e restavano separate da essi per mezzo di sei cilindretti pure di zolfo, tre dei quali collocati inferiormente alla lastra di zolfo e tre superiormente ma vicini ai bordi dei piatti. Questi sei cilindretti ridotti con carta smerigliata ad eguale altezza e misurati con cura con vite micrometrica, rimanevano gli stessi per una serie di esperienze, ma potevano cambiarsi da serie a serie. Ne feci di tre dimensioni e cioè di 0,3 cm., di 0,5 cm. e di 0,765 cm.

« La lastra di zolfo era dunque disposta simmetricamente rispetto ai due piatti: la qual cosa teoricamente non avrebbe avuto alcuna influenza, ma in pratica ho creduto buona precauzione di tener sempre alla simmetria, perchè le due facce della lastra di zolfo si trovassero nelle identiche condizioni rispetto alle cariche dei due piatti.

« Dopo aver ripulito perfettamente l'elettrometro, come dissi nella Nota precedente, per mettere a posto la lastra di zolfo cominciava a porre sul piatto inferiore dell'elettrometro tre dei cilindretti di sostegno di zolfo, la superficie laterale dei quali rinnovava giornalmente con carta smerigliata. Sopra di essi collocava poi la lastra di zolfo, colle facce pure recentemente smerigliate e ben ripulite: e perchè la lastra fosse completamente scarica, vi passava sopra rapidamente sulle due facce una fiamma Bunsen.

« Per verificarne il suo stato neutro mi serviva della lastra come di una schiacciata di elettroforo, ponendola sopra una lastra da specchio ricoperta di stagnola in comunicazione col suolo: lo scudo di questo elettroforo era formato di un piatto di ottone di 15 cm. di diametro sostenuto da manico di vetro. Eseguiva le solite operazioni per caricare lo scudo, e lo portava



subito dopo in contatto con un elettroscopio a foglie d'oro per esaminare se era carico. Se si manifestava una carica, ripassava la fiamma sulla lastra fino a non ottenere nell'elettroscopio alcun segno di elettricità. L'esame era ripetuto per tutte e due le facce della lastra di zolfo.

« Sulla lastra di zolfo messa a posto nell'elettrometro poneva gli altri tre cilindretti di zolfo sul prolungamento di quelli inferiori, e sopra di questi il piatto superiore dell'elettrometro.

« Preparate così le esperienze, caricava la macchina di Holtz la quale funzionava regolarmente per tutta la durata di una serie.

« Le misure poi procedevano con questo ordine:

« 1° regolava la distanza esplosiva dell'eccitatore per mezzo della vite micrometrica;

« 2° regolava la distanza del piatto E dello scaricatore comunicante col suolo in modo che il potenziale della macchina, per la dispersione dell'elettricità tra la punta ed il piatto, non potesse assumere il valore necessario a fare avvenire la scarica nell'eccitatore, ma fosse di poco diverso: così che bastava un piccolo allontanamento del piatto dalla punta perchè la scarica avesse luogo nell'eccitatore;

« 3° disponeva il filo orizzontale del reticolo del catetometro tangente al menisco dell'acqua nel tubo capillare, e leggeva la posizione di riposo;

« 4° girava l'interruttore in modo da stabilire la comunicazione del piatto superiore dell'elettrometro col piano isolato dell'eccitatore e quindi coll'armatura interna della batteria;

« 5° seguiva, girando la vite del catetometro, lo spostamento del menisco dell'acqua e, quando era quasi fermo, cominciava lentamente ad abbassare il piatto dello scaricatore: il livello del menisco si abbassava ancor di più, ma lentamente, e ne seguiva sempre il movimento, finchè nel momento che avveniva la scarica il filo del reticolo fosse ancora tangente al menisco;

« 6° appena avvenuta la scarica, girava di nuovo l'interruttore e rimetteva al suolo il piatto superiore dell'elettrometro;

« 7° leggeva nel catetometro la posizione del menisco dell'acqua nel momento della scarica;

« 8° aspirava nel tubo di gomma unito al tubo capillare dell'elettrometro e lasciava che il menisco dell'acqua si riportasse alla posizione di riposo discendendo;

« 9° leggeva la nuova posizione di riposo, che coincideva quasi sempre colla posizione primitiva;

« 10° toglieva la lastra di zolfo dall'elettrometro e ritornava ad esaminare se durante l'esperienza essa si fosse caricata di elettricità, dopo di che riprendeva le stesse operazioni per una nuova misura.

### 3. Osservazioni generali sulle esperienze.

« Anche colle lastre di zolfo occorrono alcune precauzioni indispensabili per aver dei risultati veramente concordanti: la prima fra tutte è che le facce della lastra di zolfo siano frequentemente smerigliate. Basta lasciar la lastra a sè per qualche tempo, per ritrovare, interponendola nell'elettrometro, dei valori molto diversi nell'abbassamento del menisco, e basta smerigliarla perchè i valori ritornino sempre gli stessi. Si vede che col tempo si forma come uno strato alla superficie, non perfettamente isolante, che altera i risultati.

« D'altra parte bisogna aver la massima cura che dopo la misura la lastra sia scarica: se durante l'esperienza la lastra si elettrizza, i risultati sono sensibilmente alterati: e se la lastra si elettrizza una volta, acquista una grandissima facilità ad elettrizzarsi anche in seguito e conviene subito smerigliarla. Ma se le distanze esplosive sono molto notevoli è molto difficile ottenere la lastra di zolfo perfettamente scarica dopo la misura: ed io ho sempre lasciate da parte le misure nelle quali alla fine la lastra dava dei segni di elettrizzazione.

« Lo smerigliamento portava, è vero, un assottigliamento della lastra: ma la carta smerigliata che adoperavo era abbastanza fina in modo che la diminuzione di spessore anche dopo diverse serie di esperienze non era molto sensibile. Del resto lo spessore della lastra veniva misurato colla vite micrometrica dopo finite le esperienze ad essa relative: così che rotta la lastra, lo spessore veniva misurato in diversi punti della parte centrale.

### 4. Risultati.

« Nel riferire i risultati ottenuti credo più conveniente, anzichè trascrivere le medie delle numerose esperienze fatte con lastre diverse, di riportare integralmente una delle serie per ciascuna lastra.

« Nei seguenti prospetti ricordo che:

- $s$  indica lo spessore della lastra:
- $D$  la distanza d'aria interposta tra i piatti dell'elettrometro e la lastra:
- $DE$  la distanza esplosiva dell'eccitatore:
- $\Delta$  la differenza di potenziale corrispondente:
- $h_1$  l'abbassamento di livello dell'acqua nel tubo capillare al momento della scarica:

$\frac{\Delta}{\sqrt{Ch_1}}$  esprime lo spessore della lamina di aria che darebbe nell'elettrometro lo stesso dislivello  $h_1$  che si ha colla lastra di zolfo interposta:

$K$  la costante dielettrica.

26 giugno

Lastra N. 8 ;  $s = \text{cm. } 1,920$

| D = cm. 0,6 |          |           |                              |                                  |      |
|-------------|----------|-----------|------------------------------|----------------------------------|------|
| DE          | $\Delta$ | $h_1$     | $\frac{\Delta}{\sqrt{Ch_1}}$ | $\frac{\Delta}{\sqrt{Ch_1}} - D$ | K    |
| cm. 0,3     | 35,1     | cm. 0,038 | cm. 1,133                    | cm. 0,533                        | 3,60 |
| 0,4         | 45,0     | 0,063     | 1,128                        | 0,528                            | 3,63 |
| 0,5         | 54,7     | 0,093     | 1,129                        | 0,529                            | 3,63 |
| 0,6         | 63,5     | 0,131     | 1,104                        | 0,504                            | 3,81 |
| 0,7         | 72,0     | 0,172     | 1,092                        | 0,492                            | 3,90 |
| D = cm. 1,0 |          |           |                              |                                  |      |
| cm. 0,5     | 54,7     | cm. 0,050 | cm. 1,539                    | cm. 0,539                        | 3,56 |
| 0,6         | 63,5     | 0,068     | 1,532                        | 0,532                            | 3,61 |
| 0,7         | 72,0     | 0,090     | 1,510                        | 0,510                            | 3,76 |

1 maggio

Lastra N. 5 ;  $s = \text{cm. } 1,200$

| D = cm. 0,6   |          |           |                              |                                  |      |
|---------------|----------|-----------|------------------------------|----------------------------------|------|
| DE            | $\Delta$ | $h_1$     | $\frac{\Delta}{\sqrt{Ch_1}}$ | $\frac{\Delta}{\sqrt{Ch_1}} - D$ | K    |
| cm. 0,3       | 35,1     | cm. 0,059 | cm. 0,909                    | cm. 0,309                        | 3,88 |
| 0,4           | 45,0     | 0,099     | 0,900                        | 0,300                            | 4,00 |
| 0,5           | 54,7     | 0,147     | 0,898                        | 0,298                            | 4,03 |
| 0,6           | 63,5     | 0,202     | 0,889                        | 0,289                            | 4,15 |
| 0,7           | 72,0     | 0,265     | 0,880                        | 0,280                            | 4,28 |
| D = cm. 1,0   |          |           |                              |                                  |      |
| cm. 0,3       | 35,1     | cm. 0,028 | cm. 1,320                    | cm. 0,320                        | 3,75 |
| 0,4           | 45,0     | 0,046     | 1,320                        | 0,320                            | 3,75 |
| 0,5           | 54,7     | 0,069     | 1,310                        | 0,310                            | 3,87 |
| 0,6           | 63,5     | 0,096     | 1,290                        | 0,290                            | 4,13 |
| 0,7           | 72,0     | 0,124     | 1,287                        | 0,287                            | 4,18 |
| D = cm. 1,530 |          |           |                              |                                  |      |
| cm. 0,4       | 45,0     | cm. 0,023 | cm. 1,867                    | cm. 0,337                        | 3,56 |
| 0,5           | 54,7     | 0,034     | 1,867                        | 0,337                            | 3,56 |
| 0,6           | 63,5     | 0,046     | 1,863                        | 0,333                            | 3,60 |
| 0,7           | 72,0     | 0,060     | 1,850                        | 0,320                            | 3,75 |
| 0,8           | 79,5     | 0,075     | 1,827                        | 0,297                            | 4,04 |

24 e 28 aprile

Lastra N. 3;  $s = \text{cm. } 0,7$

| D = cm. 0,6   |          |           |                              |                                  |      |
|---------------|----------|-----------|------------------------------|----------------------------------|------|
| DE            | $\Delta$ | $h_1$     | $\frac{\Delta}{\sqrt{Ch_1}}$ | $\frac{\Delta}{\sqrt{Ch_1}} - D$ | K    |
| cm. 0,3       | 35,1     | cm. 0,079 | cm. 0,786                    | cm. 0,186                        | 3,76 |
| 0,4           | 45,0     | 0,130     | 0,785                        | 0,185                            | 3,77 |
| 0,5           | 54,7     | 0,193     | 0,783                        | 0,183                            | 3,82 |
| 0,6           | 63,5     | 0,268     | 0,772                        | 0,172                            | 4,07 |
| 0,7           | 72,0     | 0,352     | 0,764                        | 0,164                            | 4,27 |
| D = cm. 1,0   |          |           |                              |                                  |      |
| cm. 0,3       | 35,1     | cm. 0,034 | cm. 1,198                    | cm. 0,198                        | 3,53 |
| 0,4           | 45,0     | 0,056     | 1,197                        | 0,197                            | 3,55 |
| 0,5           | 54,7     | 0,084     | 1,188                        | 0,188                            | 3,72 |
| 0,6           | 63,5     | 0,114     | 1,184                        | 0,184                            | 3,80 |
| 0,7           | 72,0     | 0,147     | 1,182                        | 0,182                            | 3,84 |
| D = cm. 1,530 |          |           |                              |                                  |      |
| cm. 0,4       | 45,0     | cm. 0,027 | cm. 1,723                    | cm. 0,193                        | 3,63 |
| 0,5           | 54,7     | 0,040     | 1,721                        | 0,191                            | 3,66 |
| 0,6           | 63,5     | 0,054     | 1,717                        | 0,187                            | 3,74 |
| 0,7           | 72,0     | 0,070     | 1,710                        | 0,180                            | 3,89 |
| 0,8           | 79,5     | 0,085     | 1,716                        | 0,186                            | 3,76 |

« Le diverse serie di esperienze fatte con ogni lastra non presentano tra loro che qualche divergenza nei valori corrispondenti a distanze esplosive di 7 od 8 mm.: ma con tali distanze esplosive era difficilissimo ottenere dopo la misura che la lastra non fosse elettrizzata: le serie che ho sopra riferite, sono state scelte fra quelle nelle quali anche per distanze esplosive di 7 od 8 mm. la lastra non ha dato segni manifesti di elettrizzazione.

### 5. Conclusione.

« Dagli specchietti più sopra riportati e dal complesso di tutte le esperienze fatte si possono ricavare alcune conseguenze.

« Il valore dell'intensità del campo, a cui furono sottoposte le lastre, venne modificato in due modi; sia coll'aumentare la differenza di potenziale tra i due piatti dell'elettrometro, mantenendo costante la loro distanza, sia col variare la distanza tra i piatti mantenendo costante la differenza di po-

tenziale: nell'un caso come nell'altro la costante dielettrica risulta più piccola dove minore si manifesta l'intensità del campo. Possiamo dunque stabilire:

« *La costante dielettrica dello zolfo cresce col crescere della intensità del campo nel quale si fanno le esperienze.*

« Ho voluto anche calcolare <sup>(1)</sup> il valore della forza attiva nello zolfo nelle diverse esperienze, in modo da poter fra loro paragonare le costanti dielettriche ottenute nelle più differenti condizioni nelle quali ho sperimentato: e ne ho fatta una rappresentazione grafica prendendo per ascisse i valori delle forze e per ordinate i valori della costante dielettrica.

« Secondo questa rappresentazione grafica la costante dielettrica si manterrebbe in campi deboli sensibilmente costante ed andrebbe poi aumentando continuamente nei campi più intensi adoperati.

« Il valore della costante dielettrica dello zolfo in campi non molto intensi sarebbe compreso tra

$$K=3,6 \text{ e } K=3,5$$

ed in questo l'accordo, ottenuto con tutte le lastre colle quali ho sperimentato, è stato veramente notevole, e risulta anche manifesto negli specchietti superiori.

« Questi valori da me trovati sono molto vicini a quelli dati dal Boltzmann col metodo delle attrazioni e con campi di intensità paragonabile a quelli più deboli delle mie esperienze: secondo Boltzmann per lo zolfo amorfo  $K$  sarebbe compreso tra 3,6 e 3,7.

« Ed a questo proposito mi giova ricordare che in tutte quelle esperienze nelle quali non vi era pericolo che la lastra dopo la misura desse segni di elettrizzazione, l'abbassamento dell'acqua al momento della scarica, e quindi anche il valore della costante dielettrica, era sempre lo stesso anche con una prolungata azione del campo sullo zolfo: la qual cosa risulta egualmente dalle esperienze del Boltzmann.

« Sarebbe quindi da dedurne che per lo zolfo la durata più o meno lunga della carica, (quando ben inteso la lastra non si elettrizzi permanentemente), non produce alcuna modificazione sul valore della costante dielettrica: e d'altra parte il numero 2,58 ottenuto come valore di  $K$  dal Gordon con cariche alternate e rapidissime (durata  $\frac{1}{12000}$  di secondo) è così basso, da far dubitare che lo zolfo abbia di bisogno di un certo tempo per raggiungere lo stato di polarizzazione completo.

(1) Nel caso dei condensatori piani a facce parallele a lamina d'aria, si avrebbe il valore della forza dividendo la differenza di potenziale tra i piani per la loro distanza: e per avere la forza nel dielettrico che sostituisce una equivalente lamina d'aria, basta ricordare che la costante dielettrica rappresenta il rapporto tra i valori della forza normale presi nell'aria e nel dielettrico da una parte e dall'altra della loro superficie di separazione.



« Come è noto l'indice di refrazione dello zolfo è circa 2; cosicchè i valori del Boltzmann e quelli avuti dalle presenti ricerche per la costante dielettrica dello zolfo sono anche quelli che più si avvicinano per soddisfare la nota relazione del Maxwell ».

**Chimica-fisica.** — *Sul peso molecolare della metaldeide* <sup>(1)</sup>.

Nota di F. ZECCHINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« La metaldeide è certo un polimero dell'aldeide e nei trattati antecedenti al 1882 si trova questo composto segnato con la formola indeterminata  $(C_2 H_4 O)_n$ , appunto perchè fino a quell'epoca non si sapeva quante molecole di aldeide si fossero condensate per formare la metaldeide.

« Già prima del 1882 alcuni scienziati si erano occupati di determinarne la grandezza molecolare mediante la densità del vapore; così Liebig, poi Hofmann <sup>(2)</sup>, poi Kekulé e Zineke <sup>(3)</sup>, ma non giunsero a risultati soddisfacenti, stante la decomposizione più o meno forte delle metaldeide in aldeide ordinaria.

« Nel 1882 Hanriot et Oeconomides <sup>(4)</sup> fecero nuove esperienze, in base alle quali si credettero autorizzati di proporre per la metaldeide la stessa formola che per la paraldeide  $(C_2 H_4 O)_3$ . Essi determinarono la densità di vapore della metaldeide col metodo di Dumas e col metodo di Hofmann; cercarono di tener conto della quantità d'aldeide prodottasi per la decomposizione della metaldeide, calcolarono indirettamente la densità del vapor della metaldeide rimasta inalterata, e giunsero così alla formola  $(C_2 H_4 O)_3$ .

« I numeri ottenuti dagli autori suaccennati lasciano veramente assai a desiderare, come essi stessi riconoscono: l'influenza delle cause d'errore nelle loro esperienze, eseguite naturalmente su piccolissima quantità di sostanza, è assai rilevante. Aggiungo poi che non vi è la certezza, che, durante il riscaldamento, le proporzioni relative dell'aldeide e della metaldeide fossero le stesse che a esperienza finita; ci troviamo qui probabilmente davanti ad uno dei tanti casi di equilibrio delle sostanze polimere e allotropiche, e la proporzione, può darsi, varii col variare della temperatura e della pressione; nè può escludersi, che durante il riscaldamento si formi anche della paraldeide od altri prodotti.

« Malgrado queste considerazioni la formola proposta da Hanriot et Oeconomides fu adottata da molti autori; così si trova nel trattato del Beilstein <sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

<sup>(2)</sup> Berl. Ber. III, pag. 590. Anno 1870.

<sup>(3)</sup> Liebig's, Annalen. T. CLXII, pag. 147. Anno 1872.

<sup>(4)</sup> Annales de Chimie et de Physique <sup>(5)</sup>. T. XXV, pag. 226, ann. 1882.

<sup>(5)</sup> Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*. T. I, pag. 750, 2<sup>a</sup> edizione.

e in quello di Victor Meyer e Jacobsen <sup>(1)</sup>. Anzi questi autori dicono che, essendo la paraldeide e la metaldeide della stessa grandezza molecolare, la loro isomeria non si può spiegare che ricorrendo alle formole nello spazio.

« Mosso da queste considerazioni cercai di determinare il peso molecolare della metaldeide col metodo crioscopico e con quello ebulliscopico, metodi che permettono di operare a temperature assai basse e di evitare quindi una decomposizione della metaldeide: pur troppo però la metaldeide non si presta molto per queste ricerche stante la sua poca solubilità nei diversi solventi. In questa Nota espongo i risultati delle esperienze da me fatte.

« La metaldeide, come è noto, è una sostanza, che cristallizza in aghi finissimi bianchi, o in prismi tetragoni, che sublimano a 115°, senza fondere. Essa è insolubile nell'acqua; nell'etere bollente si scioglie nelle proporzioni di 0,5 %, accennando ad una debole scomposizione, che si rende palese dall'odore di aldeide, che si mette in libertà. Nell'alcool bollente si scioglie in proporzione di 1,8% ed in questo solvente si nota appena la formazione di aldeide; è tanto piccola, che si può nelle esperienze non tenerne conto. Si può dire quasi insolubile nell'acido acetico, nella nitrobenzina, nel bromuro di etilene bollenti. Nella benzina bollente si scioglie circa in proporzione di 0,2 %. I solventi migliori della metaldeide sono il cloroformio ed il fenolo.

« Il fenolo a 42°-45° scioglie più del 4 % di metaldeide senza che questa dia segno di decomposizione.

« Nel cloroformio si scioglie bene in proporzione del 3 %, nè si scompone qualora si trovi in soluzioni diluite, mentre col crescere della concentrazione la scomposizione della metaldeide si fa sempre più forte.

« Hanriot ed Oeconomides mostrarono nella loro Nota <sup>(2)</sup> come si scomponga la metaldeide quasi totalmente nel cloroformio. Io volli rifare l'esperienza da loro accennata, per vedere se, nelle condizioni in cui si eseguiscono ordinariamente le esperienze ebullioscopiche, la decomposizione era tale da impedire l'uso del cloroformio come solvente. Presi, come Hanriot et Oeconomides, gr. 3.9512 di metaldeide e grammi 93 di cloroformio e riscaldai a bagnomaria fino all'ebollizione, ma la sostanza non si sciolse completamente. Lasciai a se e poi aggiunsi il cloroformio, che si era perduto durante l'ebollizione, e riscaldai di nuovo fino all'ebollizione. Poi lasciai raffreddare e col raffreddamento cominciai a cristallizzare la metaldeide, che erasi disciolta, in aghi finissimi, che si conservarono quasi completamente per due giorni. Misi poi la beuta contenente la suddetta soluzione sotto una campana e ridussi la pressione a 10 centimetri. A poco a poco il cloroformio si evaporò, e con esso una gran parte della metaldeide primitiva si scompose, lasciandomi un

.. (1) V. Meyer e P. Jacobson, *Lehrbuch der organischen Chemie*. T. I, pag. 407.

(2) Nota cit.

residuo di 0,9210 di metaldeide invece che di 0,037 trovato da Hanriot ed Oeconomides.

« Ripetei questa esperienza facendo evaporare la soluzione a pressione normale a 60°; prendendo grammi 3,9628 di metaldeide e 93 grammi di cloroformio, portai a secchezza e mi restò un residuo di grammi 2,2080 di metaldeide.

« Osservando l'andamento di tale scomposizione potei constatare, che la metaldeide va maggiormente scomponendosi col crescere della concentrazione delle soluzioni. Per assicurarmi d'un tal fatto, che poteva essermi utile nelle mie ulteriori ricerche, presi 0,9208 di metaldeide, che sciolsi in 169 grammi di cloroformio, pesai la beuta contenente detta soluzione, e poi feci bollire a refluxo, onde non aver perdite sensibili del solvente. L'apertura esterna del refrigerante, mediante un tubo, la misi in comunicazione con una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, avendo però la precauzione, che l'acqua che circolava nel refrigerante fosse fra i 20° e i 22°.

« Feci bollire per mezz'ora senza avere riduzione sensibile nella soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

« Ripesai dopo raffreddamento completo ed ebbi una minima perdita di peso, circa 0,2 dovuta allo svaporamento del solvente, come mi assicurai con una esperienza fatta in bianco.

« Aggiunsi allora alla precedente soluzione grammi 1,1232 di metaldeide, feci bollire di nuovo nelle condizioni suaccennate e con questa concentrazione si manifestò nettamente una riduzione nella soluzione argentea, cioè c'era sviluppo d'aldeide.

« Da ciò dovetti concludere che la metaldeide in soluzione debole non si scompone affatto o pochissimo.

« In base a questo fatto mi servii anche di questo solvente nelle determinazioni del peso molecolare della metaldeide, facendo delle soluzioni di concentrazione relativamente piccola, affine di renderne la scomposizione trascurabile. I solventi di cui mi son servito per le mie esperienze sono l'alcool, l'etere, il cloroformio ed il fenolo.

« Coll'etere ottenni dei risultati molto discordanti per la poca solubilità, che ha la metaldeide in detto solvente; perciò non darò che i risultati ottenuti con gli altri tre.

« Per l'alcool e pel cloroformio determinai il punto d'ebollizione delle soluzioni servendomi dell'apparecchio e del termometro di Beckmann; per il fenolo determinai il punto di congelamento delle soluzioni servendomi pure dell'apparecchio e del termometro di Beckmann e come controllo del depressimetro di Eykman <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> I. F. Eykman, *Zur kryoscopischen Molekulargewichtsbestimmung*. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. IV, pag. 497, anno 1889.

« L'alcool è fra i vari solventi che si adoperano nelle ricerche ebulliscopiche uno dei migliori, ma nel caso attuale esso presenta l'inconveniente, che essendo da un lato assai piccolo l'innalzamento molecolare (11.5) ad esso relativo, e dall'altro essendo la metaldeide in esso poco solubile, ed avendo un peso molecolare elevato, gli innalzamenti termometrici sono assai piccoli, e non raggiungono nemmeno il decimo di grado; quindi gli errori sperimentali inevitabili influiscono molto sul risultato finale.

« In questo solvente si può ammettere che la metaldeide non si scomponga, poichè facendo quel che feci per il cloroformio, cioè facendo bollire una soluzione alcoolica di metaldeide in apparecchio a ricadere, non ebbi perdita di peso, nè ebbi riduzione apprezzabile nella soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

« Ecco i risultati di alcune esperienze:

*Punto d'ebullizione delle soluzioni alcooliche di metaldeide.*

| Concentrazione | Innalzamento termometrico | Coefficiente d'innalzamento | Innalzamento molecolare    |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1.2742         | 0.03°                     | 0.02355                     | 11.40 per $(C_2H_4O)_{11}$ |
| 1.3296         | 0.075°                    | 0.04348                     | 11.48 " $(C_2H_4O)_8$      |
| 1.8035         | 0.06°                     | 0.03316                     | 11.70 " $(C_2H_4O)_8$      |
| 1.9725         | 0.053°                    | 0.02656                     | 11.81 " $(C_2H_4O)_{10}$   |

« Con questi dati non credo si possa concludere in modo preciso qual sia la vera formola, che spetta alla metaldeide; si può però asserire, che in soluzioni alcooliche il suo peso molecolare è assai più elevato, di quello corrispondente alla formola  $(C_2H_4O)_3$ .

« La formola non sembrerebbe di certo minore di  $(C_2H_4O)_6$ .

« Ho antecedentemente mostrato il comportamento del cloroformio verso la metaldeide. Il cloroformio, ch'io sempre usai nelle mie esperienze non era punto acido; acidità, che talvolta si ha per i lavaggi che ha subito precedentemente. Bolliva a 62,1°. L'innalzamento molecolare per il cloroformio è 36,6.

*Punto d'ebullizione delle soluzioni cloroformiche di metaldeide.*

| Concentrazione | Innalzamento termometrico | Coefficiente d'innalzamento | Innalzamento molecolare |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 0.9100         | 0.14°                     | 0.1648                      | 36.25 per $(C_2H_4O)_5$ |
| 1.2779         | 0.22°                     | 0.1721                      | 36.86 " $(C_2H_4O)_5$   |
| 1.2957         | 0.18°                     | 0.1389                      | 36.67 " $(C_2H_4O)_6$   |
| 1.7716         | 0.24°                     | 0.1355                      | 36.77 " $(C_2H_4O)_6$   |

« Da queste esperienze si dedurrebbe, tenendo conto principalmente di quelle che si riferiscono alle soluzioni più concentrate, che la grandezza molecolare della metaldeide in soluzione nel cloroformio è  $(C_2 H_4 O)_6$ .

« Il fenolo non agisce sulla metaldeide in modo da decomporla in aldeide, come il cloroformio; nondimeno in via generale è un solvente che si presta poco a queste determinazioni, essendovi poco accordo fra i valori che sperimentalmente si trovano in confronto di quelli calcolati, e nel caso speciale potendo esso agire sulla sostanza, malgrado non dia sviluppo d'aldeide, non essendo un solvente neutro, vero e proprio. Il valore per l'abbassamento molecolare per il fenolo è 77. Facendo alcune esperienze con sostanze già studiate da Eykman, io ottenni per l'acqua il numero 65,73 e per l'acido benzoico 71,51, valori che si accordano con quelli trovati da Eykman.

*Punto di congelamento delle soluzioni fenoliche di metaldeide.*

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare per $(C_2 H_4 O)_3$ | Abbassamento molecolare per $(C_2 H_4 O)_4$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1.5306         | 0.73°                     | 0.4768                      | 62.94                                       | 83.92                                       |
| 1.7856         | 0.80°                     | 0.4479                      | 59.12                                       | 76.83                                       |
| 1.8992         | 0.90°                     | 0.4738                      | 66.63                                       | 83.39                                       |
| 2.9478         | 1.34°                     | 0.4545                      | 59.99                                       | 79.99                                       |

« L'esperienze in soluzioni fenoliche porterebbero alla formola  $(C_2 H_5 O)_4$  o meglio ad una formola compresa fra  $(C_2 H_4 O)_3$  e  $(C_2 H_4 O)_4$ .

« In conclusione mi sembra di poter affermare che tanto in soluzione cloroformica quanto in soluzione alcoolica alla metaldeide spetta una formola o assai più complessa che alla paraldeide: invece le esperienze col fenolo porterebbero alla formola  $(C_2 H_4 O)_3$  o al più alla formola  $(C_2 H_4 O)_4$ . È però assai probabile che il fenolo eserciti qui un'azione decomponente, pur senza ridurre la metaldeide in aldeide ordinaria; ed è del rimanente assai probabile che la complessità molecolare della metaldeide vari molto a seconda delle condizioni nelle quali si fanno le esperienze. È probabile che il composto solido che costituisce la metaldeide abbia una complessità molecolare assai grande, e che la sua molecola vada in alcune circostanze scindendosi in molecole più semplici, corrispondenti forse ad altri polimeri non ancora isolati e si stabiliscano così volta per volta dei casi speciali di equilibrio. Sarebbe forse utile di ripetere le esperienze di Hanriot e di Oeconomides facendo variare la quantità di sostanza che si riduce in vapore e le condizioni di temperatura e di pressione: probabilmente troveremmo formule diverse da quella da loro proposta ».



**Morfologia.** — *Intorno al preteso occhio anale delle larve degli Opisthobranchi.* Nota del dott. G. MAZZARELLI, presentata dal Socio TRINCHESE.

« Cinque anni or sono, nei « Comptes Rendus » dell'Accademia di Parigi, il Lacaze-Duthiers e il Pruvot, in una Nota intitolata: *Sur un oeil anal larvaire des Gastéropodes opisthobranches*, annunziarono di aver scoperto nelle larve di diversi Opisthobranchi (*Aplysia*, *Philine*, *Haminea*, *Pleurobranchus* [= *Oscanius* ?], *Doris*, *Aeolididae*) un « occhio anale » assai grande che, secondo gli autori, varrebbe a supplire l'assenza degli occhi cefalici nelle larve cieche, mentre in quelle fornite di occhi sarebbe in via di regresso. Quest' « occhio » rappresenterebbe morfologicamente nelle larve degli Opisthobranchi quello speciale organo di senso scoperto dal Lacaze-Duthiers nelle larve dei Pulmonati aquatici (organo olfattorio di Spengel), e sarebbe in rapporto con un piccolo ammasso cellulare, inizio dei gangli deutoviscerali, o centro asimmetrico secondo la nomenclatura del Lacaze-Duthiers (1).

« L'organo in parola, al quale il Lacaze-Duthiers e il Pruvot vollero attribuire le funzioni di un occhio, è conosciuto da lungo tempo, senza che alcuno abbia potuto attribuirgli una funzione precisa. Sin dal 1844 il Lovén lo descrisse nelle larve di *Philine (Bullaca) aperta* (2). In seguito quest'organo fu visto da diversi altri osservatori. Così nel 1873 il Langerhans lo descrisse in una *Doris* e nell'*Acera bullata*, ritenendolo come rene (3). Contemporaneamente quasi il Lankester lo descriveva nelle larve di *Aplysia*, considerandolo come originato da un diverticolo dell'intestino, e gli attribuiva le funzioni di rene, ritenendolo omologo all'organo di Bojanus dei Lamellibranchi (4). Nel 1881 il Trinchese lo descriveva nelle larve di molti Nudibranchi e specialmente in quelle di *Ercolania Siottii*, dove è assai carico di pigmento nero, col nome di « glandola anale » dalla posizione da esso occupata. Egli notò che quest'organo trae origine dal mesoderma (5). Nel 1882 l'Haddon lo vide

(1) H. de Lacaze-Duthiers et Pruvot, *Sur un oeil anal larvaire des Gastéropodes opisthobranches*, in: *Compt. Rend. Accad. Paris*, t. CV, p. 707. Séance du 24 Octobre 1887.

(2) S. Lovén, *Om nordiske Hafs-Mollusker*, in: *Oefversigt. Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl.* p. 49, 1844. Stokholm 1845.

(3) P. Langerhans, *Zur Entwicklung der Gastropoden Opisthobranchiaten*, in: *Zeitschr. wiss. Zool.* Bd. XXIII, 1873, p. 171.

(4) E. Ray Lankester, *Contribution to Developmental History of the Mollusca*, in: *Philos. Trans. London* 1874.

(5) S. Trinchese, *Aeolididae e famiglie affini del Porto di Genova*, Parte seconda, p. 108, in: *Mem. R. Accad. d. Lincei*, vol. XI (3) Roma 1881.

nelle larve di *Elysia viridis* e di un Prosobranchio (*Janthina*) <sup>(1)</sup>. Nel 1884 il Rho lo descrisse nella *Chromodoris elegans* ritenendolo come rene <sup>(2)</sup>. Inoltre lo ha recentemente osservato (1891) H. Fischer nella *Corambe testudinaria*, emettendo l'ipotesi che esso sia in rapporto genetico con una speciale e piccola glandola, la quale sbocca presso il poro renale, che egli chiama « mediana posteriore ». Egli esclude quindi implicitamente le idee del Lacaze-Duthiers e del Pruvot <sup>(3)</sup>. Infine quest' « occhio anale » è stato osservato anche da R. Heymons nell'*Umbrella mediterranea* <sup>(4)</sup>.

« Da questo rapido sguardo storico si scorge che l' « occhio » descritto dal Lacaze-Duthiers e dal Pruvot era conosciuto da molto tempo e ritenuto ad ogni modo come un organo glandolare. A quest'organo è stata attribuita successivamente un'origine entodermica (Lankester), mesodermica (Trinchese), ectodermica (Lacaze-Duthiers e Pruvot).

« L'organo descritto come « occhio anale » trovasi d'ordinario nelle larve degli Opistobranchi. Esso si presenta quasi sempre come una vescicola piriforme, relativamente molto grande, contenente una quantità variabile di pigmento nero o variamente colorato. Nelle larve di *Ercolania Siottii*, secondo le osservazioni del Trinchese, il pigmento è nero ed è in grande abbondanza. Secondo le mie osservazioni nella *Philine aperta* esso è dapprima rosso carminio e diventa più tardi rosso cupo, quasi nero, come videro anche Lovén, Haddon, Lacaze-Duthiers e Pruvot. Nel *Gastropteron Meckelii* l' « occhio anale » è sviluppatissimo ed ha un pigmento color azzurro carico. Nelle larve di *Aplysia punctata* il pigmento è nero, ma è molto scarso. Tutte queste larve sono cieche. Secondo le osservazioni del Lacaze-Duthiers e del Pruvot nelle larve di *Haminea (Bulla) hydatidis*, che sono fornite di occhi cefalici, l'organo in parola subirebbe uno sviluppo regressivo e terminerebbe con l'atrofizzarsi. Ma è veramente un'atrofia che hanno osservata i due autori menzionati, o non si tratta piuttosto di un semplice cambiamento di colore del pigmento, o anche di una diminuzione della quantità del pigmento medesimo? Io non ho potuto avere larve di *Haminea*, ma ho potuto però osservare quelle di *Pleurobranchus plumula*. Le larve di questa specie son fornite di occhi cefalici, e ciò non ostante posseggono un enorme « occhio anale », carico di un pigmento rosso bruno assai compatto, che lungi dal seguire uno sviluppo regressivo e di atrofizzarsi, si sviluppa maggiormente, e, quando la larva diventa libera, esso è tanto sviluppato quanto può esserlo in una larva cieca. Vi sono poi altre

<sup>(1)</sup> A. Haddon, *Notes on the Development of Mollusca*, in: Quarterly Journ. Micr. Sc., vol. XXII. 1882.

<sup>(2)</sup> F. Rho, *Studi sullo sviluppo della Chromodoris elegans*, Napoli 1884, in: Mem. R. Accad. Sc. fis. e mat. vol. I (2).

<sup>(3)</sup> H. Fischer, *Recherches anat. sur un Mollusque nudibranche appartenant au genre Corambe*, in: Bull. Scient. de la France et de la Belgique, T. XXIII. 1891.

<sup>(4)</sup> Il lavoro dell'Heymons non è ancora pubblicato.

larve in cui l' « occhio anale » non ha pigmento e non è perciò meno sviluppato. Ciò avviene per esempio, secondo le osservazioni del Trinchese, nelle larve di *Amphorina coerulea* (con occhi cefalici) e di *Berghia coerulescens* (cieche). Ciò ho potuto osservare anch'io nelle larve di *Elysia viridissima* (cieche) e di *Aplysia depilans* e *A. limacina* (cieche). In queste ultime due specie l' « occhio » è pieno di un liquido incolore in cui notansi delle piccole concrezioni giallognole, simili a quelle che trovansi nei due reni cefalici delle medesime specie <sup>(1)</sup>. Infine vi sono delle larve in cui invece di un solo « occhio anale » ve ne hanno due. Questo è il caso della *Doto coronata* le cui larve cieche, secondo le osservazioni del Trinchese, hanno due « occhi anali » privi di pigmento e interamente incolori. Tutti questi fatti non mi sembra che si accordino troppo bene con la funzione visiva che si è voluta attribuire a quest'organo.

« D'altra parte anche lo sviluppo di quest'organo è in disaccordo con una tale opinione. Io ho finora studiato lo sviluppo dell' « occhio anale » soltanto nelle tre specie di *Aplysia* del golfo di Napoli e lo esporrò qui brevemente. L'embrione, quando ha raggiunto lo stadio di gastrula (per epibolia) risulta semplicemente di due foglietti: ectoderma e entoderma, i quali sono addossati l'uno all'altro. Le cellule dell'entoderma sono tutte simili tra loro. Chiusosi il blastoporo, l'entoderma gradatamente si distacca dall'ectoderma, e resta così fra questo e quello una cavità blastocelica. Ciò avviene dappertutto, eccettuati i poli orale ed aborale dell'embrione. In corrispondenza di ciascuno di questi due cellule dell'entoderma, l'una a destra, l'altra a sinistra, diventano assai più grandi delle altre. Dimodochè a questo stadio l'embrione possiede nell'entoderma quattro grandi cellule: due al polo orale, due all'aborale. Apparsa al polo aborale l'introflessione preconchigliare, e successivamente l'introflessione orale all'altro polo, queste due introflessioni s'insinuano tra le due corrispondenti grandi cellule entodermiche, le quali vengono allora respinte a destra e a sinistra dell'introflessione rispettiva. Esse allora rapidamente si distaccano dall'entoderma, spinte dal rapido moltiplicarsi per divisione indiretta delle piccole cellule entodermiche, e passano nella cavità blastocelica. In questa cavità ciascuna di esse resta tra l'ectoderma e l'entoderma nell'angolo che formasi tra questi due foglietti, rispettivamente a livello dell'introflessione preconchigliare e dell'orale. Si hanno quindi quattro grosse cellule entodermiche che passano tardivamente nella cavità blastocelica diventando le *cellule primitive del mesoderma*. Dopo ciò le grandi cel-

(1) Nelle Aplisie si conoscono da lungo tempo (Lankester e Blochmann) due vescicole piene di corpuscoli giallognoli in alcune specie, rossi o violetti in altre che trovansi alla base del velo. Queste vescicole sono evidentemente omologhe ai reni cefalici o « nefrocisti » delle larve di molti Nudibranchi. Esse, come osservò anche il Trinchese, compariscono assai presto nel mesoderma alla base del velo e non entrano mai in comunicazione con l'esterno.

lule mesodermiche che chiamerò « orali » si moltiplicano rapidamente prendendo parte attiva alla formazione del velo e del piede. Le altre due che chiamerò « aborali » restano invece inattive, sinchè avanzatosi lo sviluppo della larva e formatasi la conchiglia, sparisce l'introflessione preconchigliare e comincia la torsione dell'embrione, che perde la sua primitiva simmetria. Allora le due cellule mesodermiche aborali vengono in contatto tra loro e gradatamente sono spinte sempre più verso destra. Esse sono facilmente riconoscibili anche perchè presso di loro trovansi nell'ectoderma le due così dette « cellule anali » o del Langerhans. A questo stadio le due cellule aborali si moltiplicano e costituiscono così tra l'entoderma e l'ectoderma un piccolo ammasso cellulare. Intanto in corrispondenza di questo incomincia a manifestarsi un'introflessione ectodermica. In seguito le cellule dell'ammasso mesodermico suddetto si dispongono in modo da lasciare libera tra loro una cavità che si riempie di un liquido incolore in cui scorgonsi delle concrezioni giallognole. Quasi contemporaneamente l'invaginazione ectodermica raggiunge quella sorta di sacco che si è così formato, e ne mette la cavità in comunicazione con l'esterno. Mentre ciò avviene, la torsione della larva si completa e si forma l'ano, a sinistra del quale viene a trovarsi l'organo saccoforme. Infine le pareti di quest'organo si rivestono di fibre muscolari che gli formano intorno un vero reticolo. Quando la larva è diventata libera, l'organo che si è così formato si trova collocato a sinistra del retto ed ha poco (*Aplysia punctata*) o punto pigmento (*A. depilans* e *limacina*). Il suo orifizio apresi all'esterno a sinistra dell'ano in fondo all'inizio della cavità palleale. Le sue pareti interne sono tappezzate di cellule relativamente grandi con protoplasma finamente granuloso e nucleo tondeggiante e piccolo, contenenti concrezioni giallognole, simili a quelle che trovansi ancora nel liquido incolore che riempie la cavità del sacco. Tutta la porzione rigonfiata di quest'organo e parte del suo collo è di origine mesodermica (come osservò il Trinchese nelle *Aeolididae*) e solo l'estremità distale del suo collo è di origine ectodermica (1).

« Un tale organo non può certo essere un occhio; nè d'altra parte potrebbe concepirsi un occhio privo di pigmento e bene sviluppato in larve mancanti di occhi cefalici che esso sarebbe destinato a supplire; come non spiegasi la presenza di un terzo occhio assai ricco di pigmento e bene sviluppato in larve provvedute di due occhi cefalici perfettamente sviluppati. Il modo di formazione di quest'organo, i suoi rapporti, le concrezioni che si trovano nelle cellule che lo costituiscono, mostrano chiaramente che esso è un *rene*, così come suppose il Langerhans circa vent'anni or sono, quando lo vide nelle larve di *Acera bullata* vuotarsi interamente del suo contenuto per contrazione delle sue pareti.

(1) Queste osservazioni sono state fatte nella Stazione Zoologica di Napoli su embrioni e larve viventi, convenientemente colorate, e rischiarate e chiuse in balsamo *in toto*, e in sezioni seriali fatte col microtomo.



• Questo rene non è però certo un rene cefalico, come scorgesi semplicemente dalla posizione che esso occupa. Un paio di reni cefalici esiste generalmente nelle larve degli Opistobranchi ed hanno ricevuto il nome di « nefrocisti » (Trinchese) appunto perchè sono in forma di sacchetti chiusi senz'alcuna comunicazione con l'esterno e contengono concrezioni, e talvolta cristalli (nell'*Janus cristatus* secondo il Trinchese), spesso vivacemente colorati. Questo rene anale — primitivamente anch'esso pari, come lo dimostra il suo sviluppo nell'*Aplysia* — rappresenta dunque il secondo paio di reni appartenente al secondo segmento del corpo del Mollusco. Inoltre esso corrisponde esattamente per i suoi rapporti all'inizio del rene definitivo delle larve dei Prosobranchi. Infatti io stesso ho potuto osservare per cortesia del mio amico dott. R. von Erlanger delle larve di *Capulus* in cui il rene definitivo corrisponde esattamente a questo rene anale delle larve degli Opistobranchi <sup>(1)</sup>. Deve solo notarsi che essendo lo sviluppo degli Opistobranchi molto più lento di quello dei Prosobranchi (almeno dei Prosobranchi superiori), avviene che negli Opistobranchi le larve diventano libere quando il rene trovasi in uno stadio in cui trovasi il rene dei Prosobranchi molto prima della fuoriuscita delle larve. Cosicchè in uno stadio relativamente precoce dello sviluppo di *Capulus*, il rene definitivo occupa, come mi ha mostrato il dott. v. Erlanger, una posizione interamente simile a quella che occupa il rene di *Aplysia* nel momento in cui la larva diventa libera. In seguito però la sua posizione muta alquanto ed esso subisce nei Prosobranchi delle modificazioni di posizione e di struttura che non è possibile, sino ad ora, seguire negli Opistobranchi per mancanza di materiale, poichè negli acquari le larve muoiono tutte poco dopo la loro nascita.

« Da tutto ciò io credo di poter conchiudere che il preteso « occhio anale » delle larve degli Opistobranchi è semplicemente il rene definitivo di questi Gasteropodi. Ne viene da ciò la completa omologia del rene definitivo nei Prosobranchi, nei Tectibranchi e nei Nudibranchi. Inoltre il fatto che nelle larve degli Opistobranchi il rene definitivo, dopo la torsione, viene a collocarsi a sinistra del retto mostra, contrariamente alle vedute di R. Perrier <sup>(2)</sup>, che il rene che persiste nei Prosobranchi e negli Opistobranchi non è *il destro*, com'egli crede, ma *il sinistro*. Ciò invero deve ora ammettersi non solo per i fatti embriologici ora esposti, che si accordano con quelli osservati dal

(1) Ciò può anche dedursi osservando soltanto le figure di alcuni recenti lavori sullo sviluppo dei Prosobranchi, come ad esempio quello del Salensky sul *Vermetus* (*Études sur le développement du Vermet*, in: Arch. d. Biol. t. VI, p. 655, 1887) e quello più recente del von Erlanger sulla *Paludina* (*Zur Entwicklung von Paludina vivipara*, in: Morhp. Jahrb. Bd. 17, 1891).

(2) R. Perrier, *Recherches sur l'anatomie et l'histologie du rein des Gastéropodes Prosobranches*, in: Ann. d. Sc. Nat. Zool. t. VIII (7) 1889.



v. Erlanger <sup>(1)</sup>, ma anche per i fatti anatomici messi ora in luce dal von Erlanger medesimo nelle sue ricerche sul rene di alcuni Prosobranchi » <sup>(2)</sup>.

## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*dal 3 luglio al 7 agosto 1892.*

*Anspach L.* — Le rôle de l'eau dans les cylindres à vapeur. Liège, 1892. 8°.

*Matteucci R. V.* — Note geologiche e studio chimico-petrografico sulla regione trachitica di Roccastrada in provincia di Grosseto. Memoria 2<sup>a</sup>. Roma, 1892. 8°.

Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio. Carta idrografica d'Italia-Lazio. Roma, 1892. 8°.

*Stossich M.* — I distomi dei mammiferi. Trieste, 1892. 8°.

P. B.

<sup>(1)</sup> R. v. Erlanger, op. cit. e inoltre: *Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Gastropoden (Bythinia tentaculata)* in: Mitth. Zool. Stat. Neap. Bd. X, 1892

<sup>(2)</sup> R. v. Erlanger, *On the paired Nephridia of Prosobranchs*, ecc. in: Quarterly Journ. Micr. Sc. vol. XXXIII, 1892.

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 21 agosto 1892.*

**Fisica.** — *Sulla distribuzione dei potenziali presso il catodo.*

Nota preventiva del Corrispondente AUGUSTO RIGHI.

« Un mio precedente lavoro <sup>(1)</sup> contiene la descrizione del seguente fenomeno. In un palloncino di vetro contenente aria rarefatta trovansi un elettrodo comunicante col polo — d'una pila il cui polo + è a terra, mentre è a terra pure la parete interna argentata del palloncino. Un secondo elettrodo, che è mobile, comunica con un elettrometro a quadranti. La deviazione che si ottiene, dopo un intervallo costante di tempo, cresce fino ad un massimo allorchè si ripete la misura aumentando di volta in volta gradatamente la distanza fra i due elettrodi, e poi diminuisce di nuovo.

« Considerando che fra l'elettrodo negativo e la parete del pallone deve propagarsi in un modo continuato l'elettricità, e che l'elettrodo mobile altro non è che una sonda, che assume in tempi eguali potenziali sensibilmente proporzionali a quelli dei vari punti dell'aria rarefatta ove la sonda stessa si trova, ho istituito nuove esperienze sostituendo un galvanometro all'elettrometro. La deviazione galvanometrica è in tal caso dovuta alla corrente derivata, essendo la sonda e l'anodo (parete argentata) i punti d'attacco della derivazione. Ammessa la proporzionalità fra le deviazioni osservate e la dif-

<sup>(1)</sup> Rend. vol. VI (1890) pag. 83.

ferenza fra il potenziale del punto ove trovasi la sonda ed il potenziale dell'anodo, ho potuto stabilire i fatti seguenti.

« Allontanandosi dal catodo si trovano potenziali di più in più bassi, sino ad una certa distanza, oltre la quale crescono nuovamente. *Esiste dunque intorno al catodo una superficie ideale, nei vari punti della quale il potenziale ha il minimo valore* (cioè anche più negativo che in punti immediatamente vicini al catodo). La chiamo per brevità *superficie negativa* <sup>(1)</sup>. La sua distanza dal catodo cresce colla rarefazione, e qualche poco anchè al diminuire della f. e. della pila, e al diminuire del raggio di curvatura del catodo.

« Alle due parti di essa la discesa di potenziale non è egualmente rapida, ma lo è assai più fra il catodo e la *superficie negativa*, che non fra questa e l'anodo. Essa è poi più rapida alle pressioni relativamente più forti dell'aria, come pure quando s'impiegano f. e. appena sufficienti affinchè la trasmissione dell'elettricità nell'aria rarefatta possa aver luogo.

« Per esempio, con pressione dell'aria di 5 mm. e con una pila di f. e. appena bastante perchè passi l'elettricità fra il catodo e la parete argentata del pallone, il galvanometro non devia finchè la sonda è a distanza dal catodo minore di circa 1 mm. Alla distanza di circa 1 mm. si osserva una forte deviazione, mentre aumentando ancora di pochissimo la distanza suddetta il galvanometro torna quasi a zero. Si ha insomma lo stesso effetto come se la *superficie negativa* fosse un involucro metallico comunicante col polo negativo della pila, e toccato ad un tratto dalla sonda quando la sua estremità giunge ad 1 mm. dal catodo.

« Con pressioni minori o con maggiori f. e. le deviazioni decrescono più o meno lentamente allorchè la sonda si scosta, da una parte o dall'altra, dalla *superficie negativa*.

« Se mentre uno dei reofori del galvanometro comunica ancora colla sonda, si pone l'altro in comunicazione col catodo, anzichè colla parete del recipiente, la quale fa da anodo, le deviazioni sono naturalmente invertite, ma non si riconosce più l'esistenza della *superficie negativa*. Infatti in tal caso le deviazioni crescono gradatamente spostando la sonda dal catodo verso l'anodo.

« Mi sembra che la ragione della differenza di risultati che si ottengono nei due casi debba dipendere da ciò che la sonda nel primo caso fa da anodo, relativamente alla corrente derivata, e nel secondo fa invece da catodo. Se intorno ad essa in quest'ultimo caso si forma una distribuzione di potenziali simile a quella definita più sopra, potrà esservi una specie di compensazione che nasconderà l'esistenza della *superficie negativa*. Con ciò si spiegherebbe ancora come essa abbia potuto sfuggire agli altri sperimentatori.

(1) Nel mio nuovo apparecchio catodo ed anodo sono sensibilmente sfere concentriche. Per simmetria anche la *sup. neg.* avrà tal forma.

« Esperienze dimostrative fatte coll'elettroscopio, mi hanno dato risultati affatto paralleli a quelli esposti. Se, infatti, la sonda comunica colla foglia d'oro d'un elettroscopio a pile secche, e se l'anodo (parete del pallone) comunica col suolo, la deviazione (negativa) della foglia d'oro cresce fino ad un massimo, allorchè la sonda viene allontanata dal catodo. Se invece è questo che comunica col suolo, la deviazione (positiva) cresce gradatamente. Stante il non mai assoluto isolamento, la spiegazione precedente si applica anche alle esperienze fatte coll'elettroscopio.

« Nella Memoria completa che pubblicherò tra qualche tempo, darò i particolari delle esperienze, e farò un confronto fra i miei risultati e quelli anteriori di Warren de la Rue e Müller, di Schuster e di Crookes ».

**Matematica.** — *Sulle espressioni analitiche generali dei movimenti oscillatori.* Nota di CARLO SOMIGLIANA, presentata dal Socio BELTRAMI.

« § 1. Nella *Mathematische Optik* di Kirchhoff, pubblicata l'anno scorso per cura del sig. dott. K. Hensel, è richiamato <sup>(1)</sup>, senza riportarne la dimostrazione, un teorema di Clebsch relativo alla decomposizione di qualsiasi movimento oscillatorio di un mezzo isotropo in due movimenti, l'uno longitudinale, l'altro trasversale <sup>(2)</sup>. Anche nelle più recenti *Vorlesungen über die Theorie des Lichtes* di Volkmann il lettore, per la stessa questione, è rimandato alla dimostrazione di Clebsch. Ora il procedimento seguito dall'illustre geometra per dimostrare il teorema in discorso non è molto semplice, ed inoltre richiede, a mio credere, qualche altra considerazione che lo completi.

« Perciò non sarà forse priva di interesse, almeno per la sua semplicità, la dimostrazione che segue.

« Supposto che non esistano forze di massa, le equazioni del movimento sono :

$$\begin{aligned}
 1) \quad & \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = b^2 \frac{\partial \theta}{\partial x} + a^2 \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) \\
 & \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = b^2 \frac{\partial \theta}{\partial y} + a^2 \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z} \right) \\
 & \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = b^2 \frac{\partial \theta}{\partial z} + a^2 \left( \frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)
 \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> *Erste Vorlesung*, § 3.

<sup>(2)</sup> Clebsch, *Ueber die Reflexion an einer Kugelfläche*, Borchardt's Journal für die reine und angewandte Mathematik, Bd. LXI.

dove  $u, v, w$  rappresentano le componenti di spostamento,  $t$  il tempo,  $x, y, z$  coordinate rettangolari, ed inoltre

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$\xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \quad \zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y};$$

$a, b$  infine sono le velocità di propagazione delle onde piane trasversali e longitudinali.

« Dalle equazioni (1) segue immediatamente, come è noto,

$$(D_t^2 - b^2 A_2) \theta = 0$$

2)

$$(D_t^2 - a^2 A_2) \xi = 0, \quad (D_t^2 - a^2 A_2) \eta = 0, \quad (D_t^2 - a^2 A_2) \zeta = 0.$$

« Supponiamo dapprima che in un tempo  $t_0$  siano nulli in tutto lo spazio gli spostamenti e le velocità, cioè si abbia

$$3) \quad u = v = w = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial w}{\partial t} = 0 \quad \text{per } t = t_0.$$

« Se noi poniamo

$$P = b^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \theta$$

4)

$$U = a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \xi, \quad V = a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \eta, \quad W = a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \zeta$$

è chiaro che, integrando l'equazione (1) due volte rispetto al tempo fra  $t_0$  e  $t$ , si trova

$$u = \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y}$$

$$5) \quad v = \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z}$$

$$w = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x}.$$

« Ora a cagione delle condizioni (3), e della *regolarità* che noi ammettiamo per le funzioni  $u, v, w$  e le loro derivate, almeno in tutto il campo, in cui fa d'uopo di considerarle, si ha

$$\theta = \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2}, \quad \xi = \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$$

e perciò

$$(D_t^2 - b^2 A_2) P = b^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt (D_t^2 - b^2 A_2) \theta$$

$$(D_t^2 - a^2 A_2) U = a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt (D_t^2 - a^2 A_2) \xi$$



ed altre due equazioni analoghe per V, W. A cagione delle (2) avremo dunque:

$$(D_t^2 - b^2 A_2) P = 0 \\ (D_t^2 - a^2 A_2) U = 0, \quad (D_t^2 - a^2 A_2) V = 0, \quad (D_t^2 - a^2 A_2) W = 0.$$

D'altra parte tutte la volte che queste equazioni sono soddisfatte, le (5) danno degli integrali delle equazioni (1); perciò, ammesse le condizioni (3), abbiamo il teorema di Clebsch:

« Le soluzioni più generali delle equazioni (1) sono date dalle espressioni (5), dove P è una soluzione dell'equazione:

$$(D_t^2 - b^2 A_2) P = 0$$

ed U, V, W sono soluzioni dell'equazione:

$$(D_t^2 - a^2 A_2) q = 0.$$

« Non è difficile ora liberarci dalla restrizione portata dalle (3). Supponiamo infatti che queste condizioni non siano più soddisfatte; ed indichiamo con  $q_0$ ,  $\frac{\partial q_0}{\partial t}$  i valori, per  $t = t_0$ , di una funzione qualunque  $q$  e della sua derivata rispetto al tempo; inoltre poniamo

$$q_0^* = q_0 + (t - t_0) \frac{\partial q_0}{\partial t}.$$

« È chiaro che integrando due volte fra  $t_0$  e  $t$  le equazioni (1), invece di ottenere le (5), avremo

$$\begin{aligned} u - u_0^* &= \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y} \\ 6) \quad v - v_0^* &= \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z} \\ w - w_0^* &= \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned}$$

dove P, U, V, W sono ancora le stesse funzioni definite dalle (4). Per trovare le equazioni a cui ora soddisfanno queste funzioni, osserviamo che si ha

$$\begin{aligned} D_t^2 P &= b^2 \theta = b^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt D_t^2 \theta + b^2 \theta_0^* \\ D_t^2 U &= a^2 \xi = a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt D_t^2 \xi + a^2 \xi_0^* \end{aligned}$$

quindi, per le (2),

$$7) \quad (D_t^2 - b^2 A_2) P = b^2 \theta_0^* \quad (D_t^2 - a^2 A_2) U = a^2 \xi_0^*$$

ed altre due equazioni analoghe per V, W.

« Ora è noto che una terna di funzioni di  $x, y, z$  come  $u_0, v_0, W_0$ , oppure le loro derivate rispetto al tempo, può sempre essere rappresentata con espressioni analoghe ai secondi membri delle (5), colla condizione inoltre

$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} = 0$  per la terna  $U, V, W$  (1). Noi potremo quindi porre:

$$8) \quad \begin{aligned} u_0^* &= \frac{\partial P'}{\partial x} + \frac{\partial V'}{\partial z} - \frac{\partial W'}{\partial y} \\ v_0^* &= \frac{\partial P'}{\partial y} + \frac{\partial W'}{\partial x} - \frac{\partial U'}{\partial z} \\ w_0^* &= \frac{\partial P'}{\partial z} + \frac{\partial U'}{\partial y} - \frac{\partial V'}{\partial x} \end{aligned}$$

colla condizione

$$\frac{\partial U'}{\partial x} + \frac{\partial V'}{\partial y} + \frac{\partial W'}{\partial z} = 0,$$

e le funzioni  $P', U', V', W'$ , al pari dei primi membri, saranno *funzioni lineari del tempo*.

\* Se ora poniamo:

$$\begin{aligned} \bar{P} &= P + P' \\ \bar{U} &= U + U' & \bar{V} &= V + V' & \bar{W} &= W + W' \end{aligned}$$

le (6) divengono:

$$9) \quad \begin{aligned} u &= \frac{\partial \bar{P}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{V}}{\partial z} - \frac{\partial \bar{W}}{\partial y} \\ v &= \frac{\partial \bar{P}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{W}}{\partial x} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial z} \\ w &= \frac{\partial \bar{P}}{\partial z} + \frac{\partial \bar{U}}{\partial y} - \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} \end{aligned}$$

e dalle (8) si ha:

$$(D_t^2 - b^2 \mathcal{A}_2) P' = -b^2 \theta_0^* \quad (D_t^2 - a^2 \mathcal{A}_2) U' = -a^2 \xi_0^*$$

ed altre due equazioni analoghe per  $V', W'$ ; per cui, sommando colle (7), troviamo:

$$(D_t^2 - b^2 \mathcal{A}_2) \bar{P} = 0$$

$$10) \quad (D_t^2 - a^2 \mathcal{A}_2) \bar{U} = 0 \quad (D_t^2 - a^2 \mathcal{A}_2) \bar{V} = 0 \quad (D_t^2 - a^2 \mathcal{A}_2) \bar{W} = 0.$$

\* Il teorema di Clebsch resta così dimostrato senza alcuna restrizione.

\* Le funzioni  $\bar{U}, \bar{V}, \bar{W}$ , essendo:

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{V}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{W}}{\partial z} = 0,$$

soddisfanno anche alla relazione:

$$10') \quad \frac{\partial \bar{U}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{V}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{W}}{\partial z} = 0;$$

(1) Una dimostrazione generale di questo teorema si può vedere in: Lipschitz, *Beitrag zur Theorie der linearen partiellen Differentialgleichungen*, Borchardt's Journal, Bd. LXIX; e del resto è facile rendersene ragione con considerazioni assai semplici. V. ad es. Picard, *Traité d'analyse*, T. I, pag. 177 Paris. 1891.

e quindi dalle (9) si ricava :

$$10'') \quad \begin{aligned} \mathcal{A}_2 \bar{P} &= \theta \\ \mathcal{A}_2 U &= \xi \quad \mathcal{A}_2 \bar{V} = \eta \quad \mathcal{A}_2 \bar{W} = \zeta. \end{aligned}$$

« Si può ora domandare se la determinazione delle funzioni  $\bar{P}$ ,  $\bar{U}$ ,  $\bar{V}$ ,  $\bar{W}$  si possa fare in un sol modo, o se vi sia in esse qualche cosa di arbitrario. Se indichiamo con  $f$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$  le differenze fra le funzioni di due quaderne, per le quali sussistano le formole (9), (10), (10'), è chiaro che dovremo avere:

$$11) \quad \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial z} - \frac{\partial n}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{\partial l}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\partial l}{\partial y} - \frac{\partial m}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial z} &= 0 \end{aligned}$$

da cui segue :

$$\mathcal{A}_2 f = \mathcal{A}_2 l = \mathcal{A}_2 m = \mathcal{A}_2 n = 0,$$

e quindi dalle (10) abbiamo :

$$11') \quad D_t^2 f = D_t^2 l = D_t^2 m = D_t^2 n = 0.$$

« Reciprocamente possiamo sempre aggiungere rispettivamente a  $\bar{P}$ ,  $\bar{U}$ ,  $\bar{V}$ ,  $\bar{W}$  quattro funzioni  $f$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ , le quali soddisfacciano le (11), (11') senza che cessi la validità delle (9), (10), (10'). Possiamo quindi dire: le funzioni  $\bar{P}$ ,  $\bar{U}$ ,  $\bar{V}$ ,  $\bar{W}$  sono determinate all'infuori di quattro funzioni lineari del tempo, che siano soluzioni delle equazioni (11).

« § 2. Oltre le (9), si conoscono altre espressioni per gli integrali delle equazioni dei movimenti oscillatori nei mezzi isotropi; non sarà perciò inopportuno cercare quali relazioni abbiano colle (9) queste altre espressioni, e dimostrarne parimenti la *generalità* col procedimento già seguito.

« Poniamo :

$$\begin{aligned} g_1 &= b^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \frac{\partial \bar{P}}{\partial x} & g_2 &= -a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial z} - \frac{\partial \bar{W}}{\partial y} \right) \\ \psi_1 &= b^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \frac{\partial \bar{P}}{\partial y} & \psi_2 &= -a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \left( \frac{\partial \bar{W}}{\partial x} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial z} \right) \\ \chi_1 &= b^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \frac{\partial \bar{P}}{\partial z} & \chi_2 &= -a^2 \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial y} - \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

ed inoltre :

$$g = g_1 + g_2 \quad \psi = \psi_1 + \psi_2 \quad \chi = \chi_1 + \chi_2.$$

Avuto riguardo alle (10''), avremo:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varphi_1}{\partial x} + \frac{\partial \psi_1}{\partial y} + \frac{\partial \chi_1}{\partial z} &= P = \bar{P} - P', & \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} + \frac{\partial \psi_2}{\partial y} + \frac{\partial \chi_2}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial \psi_1}{\partial z} - \frac{\partial \chi_1}{\partial y} &= 0 & \frac{\partial \psi_2}{\partial z} - \frac{\partial \chi_2}{\partial y} &= U = \bar{U} - U' \\ \frac{\partial \chi_1}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} &= 0 & \frac{\partial \chi_2}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} &= V = \bar{V} - V' \\ \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} - \frac{\partial \psi_1}{\partial x} &= 0 & \frac{\partial \varphi_2}{\partial y} - \frac{\partial \psi_2}{\partial x} &= W = \bar{W} - W'.\end{aligned}$$

« Quindi, sostituendo nelle (9) le espressioni di  $\bar{P}$ ,  $\bar{U}$ ,  $\bar{V}$ ,  $\bar{W}$  che risultano da queste formole, si ha:

$$12) \quad u - u_0^* = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z} \right) - A_2 \varphi_2$$

ed altre due equazioni analoghe.

« Ora osservando che si ha:

$$D_t^2 \varphi_1 = b^2 \frac{\partial \bar{P}}{\partial x} \quad D_t^2 \varphi_2 = -a^2 \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial z} - \frac{\partial \bar{W}}{\partial y} \right)$$

si trova subito:

$$\begin{aligned}13) \quad (D_t^2 - b^2 A_2) \varphi_1 &= b^2 \frac{\partial P'}{\partial x} \\ (D_t^2 - a^2 A_2) \varphi_2 &= -a^2 \left( \frac{\partial V'}{\partial z} - \frac{\partial W'}{\partial y} \right),\end{aligned}$$

e quindi aggiungendo membro a membro queste due uguaglianze alla (12), dopo aver moltiplicato questa per  $b^2 - a^2$ , e le (13) per  $-1$ , si trova:

$$\begin{aligned}14) \quad (b^2 - a^2) (u - u_0^*) &+ b^2 \frac{\partial P'}{\partial x} - a^2 \left( \frac{\partial V'}{\partial z} - \frac{\partial W'}{\partial y} \right) = \\ &= (b^2 - a^2) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z} \right) - \\ &- (b^2 - a^2) A_2 \varphi_2 + (D_t^2 - b^2 A_2) \varphi_1 + (D_t^2 - a^2 A_2) \varphi_2 = \\ &= (D_t^2 - b^2 A_2) \varphi + (b^2 - a^2) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z} \right).\end{aligned}$$

Ora si ha:

$$(b^2 - a^2) u_0^* - b^2 \frac{\partial P'}{\partial x} + a^2 \left( \frac{\partial V'}{\partial z} - \frac{\partial W'}{\partial y} \right) = -a^2 \frac{\partial P'}{\partial x} + b^2 \left( \frac{\partial V'}{\partial z} - \frac{\partial W'}{\partial y} \right)$$

e pel teorema già invocato al § 1 noi potremo sempre determinare tre funzioni  $\varphi'$ ,  $\psi'$ ,  $\chi'$  per le quali si abbia:

$$15) \quad \begin{aligned} P' &= \frac{\partial \varphi'}{\partial x} + \frac{\partial \psi'}{\partial y} + \frac{\partial \chi'}{\partial z} \\ U' &= \frac{\partial \psi'}{\partial z} - \frac{\partial \chi'}{\partial y} \\ V' &= \frac{\partial \chi'}{\partial x} - \frac{\partial \varphi'}{\partial z} \\ W' &= \frac{\partial \varphi'}{\partial y} - \frac{\partial \psi'}{\partial x}, \end{aligned}$$

e che risulteranno funzioni lineari del tempo. Avremo allora:

$$\begin{aligned} -a^2 \frac{\partial P'}{\partial x} + b^2 \left( \frac{\partial V'}{\partial z} - \frac{\partial W'}{\partial y} \right) &= (D_t^2 - b^2 A_2) \varphi' + \\ &+ (b^2 - a^2) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi'}{\partial x} + \frac{\partial \psi'}{\partial y} + \frac{\partial \chi'}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

« Sostituendo nella (14) e nelle due analoghe che si possono formare e ponendo inoltre:

$$\bar{\varphi} = \frac{\varphi + \varphi'}{b^2 - a^2}, \quad \bar{\psi} = \frac{\psi + \psi'}{b^2 - a^2}, \quad \bar{\chi} = \frac{\chi + \chi'}{b^2 - a^2},$$

troviamo:

$$16) \quad \begin{aligned} u &= (D_t^2 - b^2 A_2) \bar{\varphi} + (b^2 - a^2) D_x \bar{\Omega} \\ v &= (D_t^2 - b^2 A_2) \bar{\psi} + (b^2 - a^2) D_y \bar{\Omega} \\ w &= (D_t^2 - b^2 A_2) \bar{\chi} + (b^2 - a^2) D_z \bar{\Omega} \end{aligned}$$

dove si è posto:

$$\bar{\Omega} = D_x \bar{\varphi} + D_y \bar{\psi} + D_z \bar{\chi}.$$

« Cerchiamo ora le equazioni, a cui soddisfanno  $\bar{\varphi}$ ,  $\bar{\psi}$ ,  $\bar{\chi}$ . Dalle (13) noi ricaviamo immediatamente:

$$\begin{aligned} (D_t^2 - a^2 A_2) (D_t^2 - b^2 A_2) g_1 &= -a^2 b^2 \frac{\partial A_2 P'}{\partial x} = -a^2 b^2 \frac{\partial \theta_0^*}{\partial x} \\ (D_t^2 - a^2 A_2) (D_t^2 - b^2 A_2) g_2 &= a^2 b^2 \left( \frac{\partial r_0^*}{\partial z} - \frac{\partial \zeta_0^*}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

e quindi sommando:

$$17) \quad (D_t^2 - a^2 A_2) (D_t^2 - b^2 A_2) \bar{\varphi} = -a^2 b^2 \left( \frac{\partial \theta_0^*}{\partial x} + \frac{\partial \zeta_0^*}{\partial y} - \frac{\partial r_0^*}{\partial z} \right).$$

« Ora dalle (15) si ricava inoltre:

$$A_2 \varphi' = \frac{\partial P'}{\partial x} + \frac{\partial W'}{\partial y} - \frac{\partial V'}{\partial z}$$

e quindi:

$$17') \quad (D_t^2 - a^2 A_2) (D_t^2 - b^2 A_2) \varphi' = a^2 b^2 A_2 A_2 \varphi' = a^2 b^2 \left( \frac{\partial \theta_0^*}{\partial x} + \frac{\partial \zeta_0^*}{\partial y} - \frac{\partial r_0^*}{\partial z} \right).$$



« Sommando le (17) (17') troviamo che la funzione  $\bar{\varphi}$  è un integrale dell'equazione :

$$(18) \quad (D_t^2 - a^2 A_2) (D_t^2 - b^2 A_2) f = 0,$$

a cui naturalmente soddisfanno anche le  $\bar{\psi}$ ,  $\bar{\chi}$ . D'altra parte le formole (16) danno sempre delle soluzioni delle equazioni del movimento, purchè le  $\bar{\varphi}$ ,  $\bar{\psi}$ ,  $\bar{\chi}$  siano soluzioni della (18); vediamo quindi che le (16) forniscono una rappresentazione generale delle soluzioni delle equazioni (1).

« Di questa soluzione si è servito Cauchy per ottenere gli integrali generali delle equazioni del movimento, quando sono dati i valori iniziali degli spostamenti e delle velocità. Alla forma (16) degli integrali porta appunto il procedimento generale di Cauchy per la formazione degli integrali di un sistema qualsiasi di equazioni lineari, omogenee, a coefficienti costanti mediante integrali della così detta *equazione caratteristica*, rappresentata nel nostro caso dalla (18) (1).

« Delle (16) si vale pure Weierstrass, in alcune considerazioni pubblicate dalla Kowalevski (2), per stabilire un metodo generale d'integrazione delle equazioni del movimento.

« § 3. Il procedimento, che ci ha servito nel § 1 per arrivare al teorema di Clebsch, può essere applicato anche ad equazioni più generali delle (1). Se supponiamo che il mezzo oscillante, anzichè essere isotropo, sia il cosiddetto mezzo di Green, le equazioni del movimento sono:

$$(19) \quad \begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= A^2 \frac{\partial \theta}{\partial x} + b^2 \frac{\partial \eta}{\partial z} - c^2 \frac{\partial \xi}{\partial y} \\ \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= A^2 \frac{\partial \theta}{\partial y} + c^2 \frac{\partial \xi}{\partial x} - a^2 \frac{\partial \xi}{\partial z} \\ \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= A^2 \frac{\partial \theta}{\partial z} + a^2 \frac{\partial \xi}{\partial y} - b^2 \frac{\partial \eta}{\partial x} \end{aligned}$$

ove  $A$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sono costanti. Le  $\theta$ ,  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  soddisfanno in questo caso alle equazioni:

$$(D_t^2 - A^2 A_2) \theta = 0$$

$$(D_t^2 - a^2 A_2) \xi + \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0, (D_t^2 - b^2 A_2) \eta + \frac{\partial \Phi}{\partial y} = 0, (D_t^2 - c^2 A_2) \zeta + \frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0$$

ove si è posto:

$$\Phi = a^2 \frac{\partial \xi}{\partial x} + b^2 \frac{\partial \eta}{\partial y} + c^2 \frac{\partial \zeta}{\partial z}$$

(1) Vedi particolarmente: Cauchy, *Mémoire sur la transformation et la réduction des intégrales générales d'un système d'équations linéaires aux différences partielles*, § 5. Exercices d'Analyse et de Physique mathématique, T. I. Paris 1840.

(2) Kowalevski, *Ueber die Brechung des Lichtes in cristallinischen Mitteln*, Acta mathematica, VI, pg. 249. 1885.

ed il teorema analogo a quello di Clebsch, ma più generale, a cui si arriva in questo caso, è il seguente:

« Le soluzioni più generali delle equazioni (19) sono date dalle espressioni:

$$u = \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y}$$

$$v = \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z}$$

$$w = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial W}{\partial x}$$

dove P è una soluzione dell'equazione:

$$(D_t^2 - A^2 A_2) P = 0$$

ed U, V, W sono soluzioni del sistema di equazioni:

$$(D_t^2 - a^2 A_2) U + \frac{\partial S}{\partial x} = 0, (D_t^2 - b^2 A_2) V + \frac{\partial S}{\partial y} = 0, (D_t^2 - c^2 A_2) W + \frac{\partial S}{\partial z} = 0$$

ove si è posto:

$$S = \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}$$

« È assai facile vedere quale è in questo caso la determinazione delle P, U, V, W analoga a quella delle  $\bar{P}$ ,  $\bar{U}$ ,  $\bar{V}$ ,  $\bar{W}$  del § 1.

« La scomponibilità di qualsiasi movimento oscillatorio di un mezzo di Green in due, l'uno trasversale e l'altro longitudinale, risulta immediatamente da questo teorema (1).

« Le equazioni a cui soddisfanno le U, V, W non coincidono in questo caso, come in quello dell'isotropia, con quelle degli spostamenti nel moto trasversale; abbiamo invece due sistemi di equazioni differenti, i quali però hanno la stessa equazione caratteristica, come è facile verificare ».

**Fisica.** — *Contributo allo studio delle variazioni di resistenza del nichel nel campo magnetico* (2). Nota del dott. MICHELE CANTONE, presentata dal Socio BLASERNA.

« In un precedente lavoro ho esposto i risultati di alcune ricerche relative alle *variazioni di resistenza del ferro e del nichel nel campo magnetico*; mi permetto ora di comunicare l'esito di ulteriori studi intrapresi allo scopo d'indagare la natura della legge di dipendenza fra le intensità magnetiche e le variazioni di resistenza.

(1) Una dimostrazione di tale scomponibilità si può vedere in fine della Memoria precedentemente citata, della Kowalevski.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisica della R. Università di Palermo.

« Ho creduto opportuno usare nelle attuali ricerche il campo fornito da un rocchetto, come quello che, nel mentre si presta bene per una misura dei momenti magnetici, non dà luogo all'inconveniente che presentano le elettrocalamite col loro magnetismo residuo a circuito aperto. Non potendosi nelle nuove condizioni arrivare a valori elevati del campo senza provocare sul rocchetto un forte riscaldamento che avevo tutto l'interesse di evitare, ho dovuto, lasciando da parte il ferro, limitarmi allo studio del nichel, per il quale, come è noto, si hanno variazioni di resistenza assai più grandi che per il primo.

« Vennero cimentati i due fili ed il nastro largo di nichel che furono adoperati nelle precedenti ricerche. Preso di ciascuno di questi conduttori un tratto avente la lunghezza di 2 metri, lo si divise in 8 parti uguali, che disposte a fascio furono mediante saldatura collegate in serie per modo da formarne un conduttore unico.

« Il rocchetto lungo  $28^{\text{cm}},6$  e racchiudente 63, 65 giri per c.m. fu collocato col suo asse nella direzione perpendicolare al meridiano magnetico e di fronte all'ago di un magnetometro. La sua azione su quest'ago fu compensata mediante un secondo rocchetto di piccolo numero di spire opportunamente situato al di là del magnetometro.

« Nel circuito del rocchetto s'intercalarono una pila di tre elementi Bunsen, una bussola assoluta delle tangenti, un reocordo di sottili fili di pacfong ed un commutatore che fatto agire a mano poteva dare all'incirca 5 inversioni a secondo. Esso era destinato a riportare il nichel, già sottoposto all'azione del campo, allo stato neutro col processo di Ewing; e vi si riuscì sempre in modo soddisfacente.

« La misura delle resistenza si fece come nelle precedenti esperienze servendosi di un ponte a cassetta di Carpentier, nelle cui diagonali si avevano rispettivamente due coppie Bunsen ed un galvanometro Deprez-d'Arsoval.

« Siccome la corrente magnetizzante si mantenne sempre inferiore ad un *ampère* ed il filo del rocchetto era molto grosso, il riscaldamento di questo apparecchio era tale da avere piccolissima influenza sullo stato termico dei conduttori sottoposti all'induzione: si vide infatti che le variazioni di resistenza prodotte dal magnetismo rimanevano inalterate se il passaggio della corrente per il rocchetto si protraeva per parecchi minuti. Ciò non pertanto si limitò questo passaggio al tempo necessario per fare le letture sulla scala del galvanometro, eccetto che nelle ricerche sui cicli, in cui dovea tenersi chiuso il circuito per circa  $10'$ .

« Le prime esperienze ebbero per iscopo di valutare le intensità magnetiche e le corrispondenti variazioni di resistenza per forze magnetizzanti crescenti. Il campo si faceva variare spostando il cassetto a mercurio che limitava la resistenza del reocordo, e volta per volta si misurava la deviazione sulla scala del galvanometro del ponte. Compilate tre o quattro di queste serie

si smagnetizzava il corpo, ricorrendo al commutatore, e si ripetevano le serie di magnetizzazioni per fare le letture sulle scale del magnetometro e della bussola. Siccome si avea cura in ciascuna serie di portare il cassetto del recordo nelle stesse posizioni precedentemente segnate, e poichè l'intensità della corrente a pari resistenza esterna si conservava presso a poco costante, si riusciva a ricavare con sufficiente approssimazione dalle misure delle ultime serie le intensità e le forze magnetiche relative alle variazioni di resistenza prima ottenute.

« Riporto i dati numerici forniti dalle esperienze. Con  $a_1, a_2, a_3$ , indico le letture fatte al galvanometro Deprez prima, durante e dopo il passaggio della corrente nel rocchetto, con  $\mathcal{A}$  le differenze fra  $a_2$  ed  $\frac{a_1 + a_3}{2}$ , con  $\mathcal{A}_1$  i valori di  $b_2 - b_1$ , (essendo  $b_1$  e  $b_2$  le deviazioni ottenute al magnetometro in corrispondenza ad  $a_1$  ed  $a_2$ ), e con  $\mathcal{A}_2$  le differenze fra le  $b_2$  ed il primo valore di  $b_1$  nella prima serie.

| Filo sottile |       |       |               |                 |                 | Filo medio |       |       |               |                 |                 | Nastro |       |       |               |                 |                 |
|--------------|-------|-------|---------------|-----------------|-----------------|------------|-------|-------|---------------|-----------------|-----------------|--------|-------|-------|---------------|-----------------|-----------------|
| $a_1$        | $a_2$ | $a_3$ | $\mathcal{A}$ | $\mathcal{A}_1$ | $\mathcal{A}_2$ | $a_1$      | $a_2$ | $a_3$ | $\mathcal{A}$ | $\mathcal{A}_1$ | $\mathcal{A}_2$ | $a_1$  | $a_2$ | $a_3$ | $\mathcal{A}$ | $\mathcal{A}_1$ | $\mathcal{A}_2$ |
| 2,00         | 2,10  | 2,10  | 0,05          | 1,75            | 1,75            | 2,30       | 2,25  | 2,20  | 0,00          | 21,1            | 21,1            | -3,80  | -3,80 | -3,95 | 0,07          | 11,4            | 11,4            |
| 2,05         | 2,80  | 2,15  | 0,70          | 8,6             | 8,7             | 2,20       | 2,73  | 2,15  | 0,56          | 35,1            | 51,0            | -4,00  | -3,30 | -4,00 | 0,70          | 28,7            | 34,6            |
| 2,00         | 5,85  | 2,80  | 3,45          | 11,0            | 16,3            | 2,18       | 3,75  | 2,22  | 1,55          | 34,2            | 76,2            | -4,00  | -1,75 | -3,80 | 2,15          | 31,8            | 56,0            |
| 2,40         | 10,15 | 3,30  | 7,30          | 9,3             | 21,3            | 2,25       | 5,20  | 2,25  | 2,95          | 33,0            | 94,1            | -3,80  | 0,80  | -3,72 | 4,56          | 31,6            | 71,8            |
| 3,00         | 12,75 | 3,30  | 9,60          | 8,95            | 23,75           | 2,30       | 6,30  | 2,20  | 4,05          | 32,5            | 103,0           | -3,50  | 1,70  | -3,80 | 5,35          | 27,7            | 77,0            |
| 3,00         | 4,28  | 3,15  | 1,21          | 1,5             | 18,0            | 2,20       | 2,80  | 2,14  | 0,63          | 4,8             | 77,4            | -4,00  | -3,40 | -4,20 | 0,70          | 5,0             | 55              |
| 3,00         | 5,72  | 3,18  | 2,13          | 2,3             | 18,7            | 2,20       | 3,10  | 2,12  | 0,94          | 7,9             | 80,9            | -4,08  | -2,90 | -4,30 | 1,29          | 8,0             | 58,1            |
| 3,00         | 7,00  | 3,20  | 3,90          | 3,5             | 20,0            | 2,30       | 3,95  | 2,20  | 1,70          | 13,3            | 86,2            | -4,20  | -2,00 | -4,60 | 2,40          | 13,5            | 63,6            |
| 3,00         | 9,98  | 3,22  | 6,87          | 5,8             | 22,1            | 2,30       | 5,18  | 2,18  | 2,94          | 22,9            | 95,4            | -4,20  | -0,20 | -4,70 | 2,25          | 22,3            | 72,4            |
| 3,00         | 12,25 | 3,20  | 9,15          | 7,5             | 23,7            | 2,30       | 6,30  | 2,20  | 4,05          | 29,5            | 102,0           | -4,70  | 0,70  | -4,70 | 5,20          | 26,2            | 76,3            |
| 3,00         | 4,30  | 3,15  | 1,23          | 1,5             | 18,0            | 2,30       | 2,82  | 2,18  | 0,58          | 4,8             | 77,8            | -4,30  | -3,75 | -4,70 | 0,75          | 4,9             | 55,1            |
| 3,00         | 5,20  | 3,20  | 2,10          | 2,3             | 18,7            | 2,25       | 3,15  | 2,17  | 0,94          | 7,8             | 80,9            | -4,30  | -3,15 | -4,70 | 1,35          | 8,0             | 58,1            |
| 3,00         | 7,00  | 3,20  | 3,90          | 3,5             | 20,0            | 2,22       | 3,88  | 2,04  | 1,75          | 13,4            | 86,8            | -4,30  | -2,15 | -4,75 | 2,37          | 13,4            | 63,5            |
| 3,08         | 10,05 | 3,22  | 6,90          | 5,8             | 22,1            | 2,20       | 5,10  | 2,10  | 2,95          | 22,6            | 95,6            | -4,40  | -0,40 | -4,80 | 4,20          | 22,1            | 72,0            |
| 3,00         | 12,25 | 3,22  | 9,14          | 7,5             | 23,7            | 2,20       | 6,15  | 2,00  | 4,05          | 29,2            | 102,2           | -4,70  | -0,35 | -4,80 | 5,10          | 26,4            | 76,3            |

« Dall'esame delle colonne relative alle  $a_1$  si constata che le prime magnetizzazioni, le quali, giusta quanto risulta dal confronto delle  $\mathcal{A}_1$  e  $\mathcal{A}_2$ , lasciano nei tre corpi cimentati una polarità residua che arriva circa ai  $\frac{2}{3}$  di quella generata dall'induzione del campo, portano variazioni di resistenza permanenti

poco pronunziate e forse anche nulle, giacchè nelle prime serie solo per il filo sottile si ha un aumento graduale delle  $a_1$  sino ad  $\frac{1}{10}$  del valore massimo di  $\mathcal{A}$ ; mentre per il filo medio e per il nastro si producono variazioni ancora più piccole ed in vario senso. Vi sono, è vero, differenze fra le  $a_1$  e le corrispondenti  $a_3$ , ma esse accennano ad influenze in gran parte temporarie, sicchè è da argomentare sieno dovute o agli effetti termici della corrente che attraversa il conduttore in esame, o con maggiore probabilità, trattandosi in alcuni casi di aumento in altri di diminuzione di resistenza, alle variazioni di temperatura provocate dai moti dell'aria. Per la considerazione ora esposta e per essere le differenze  $a_1 - a_3$  di piccola entità rispetto alle  $a_2 - a_1$  si è creduto opportuno nel valutare le  $\mathcal{A}$  di prendere come posizione di riposo a circuito magnetizzante aperto quella data dalla media di  $a_1$  ed  $a_2$ .

« Un particolare che non può sfuggire all'attenzione di chi esamini le  $\mathcal{A}$  delle diverse serie per ogni tabella è l'aumento che presentano le variazioni di resistenza passando dalla 1<sup>a</sup> alla 2<sup>a</sup> serie, aumento che risulta in rapporto al valore primitivo tanto più grande quanto più piccola è forza magnetizzante; ed il fatto si rende ancora più notevole per questo che le  $\mathcal{A}_1$ , proporzionali alle variazioni dell'intensità magnetica, sono maggiori nelle prime serie. Sinora si è stati indotti ad ammettere che fossero le variazioni di resistenza dipendenti dalla intensità magnetica soltanto, e si è cercata una relazione fra questi due elementi senza preoccuparsi della influenza che esercita sul fenomeno lo stato magnetico iniziale del conduttore; ma le circostanze ora rilevate mostrano che si possono avere per uno stesso corpo risultati notevolmente diversi a seconda che questo sia allo stato neutro o dotato di magnetismo residuo, e che perciò una legge generale del fenomeno non si può facilmente dedurre.

« A rendere più completo l'esame della questione che ho impreso a trattare mi è parso utile studiare le variazioni di resistenza nel caso che si faccia subire alla forza magnetizzante una serie di cicli. Il sig. Garbasso avea già visto che facendo variare l'intensità del campo in un senso e poi nell'altro si trovava *isteresi* nelle variazioni di resistenza. Nelle mie esperienze essendo i limiti del campo uguali e di segno opposto si rivela più nettamente la natura del fenomeno.

« Il metodo che si teneva nelle nuove ricerche era il seguente. Ridotto il corpo in esame allo stato neutro lo si assoggettava all'azione di forze magnetiche  $F$  crescenti sino ad un massimo, ed in seguito gli si faceano compiere tre cicli senza aprire il circuito del rocchetto se non nel caso in cui si dovesse passare per il valore *zero* di  $F$ . In questa serie si misuravano per le diverse posizioni del cassetto nel reocordo le deviazioni al galvanometro del ponte. Alla misura dei campi  $F$  e delle intensità magnetiche  $I$  serviva una seconda serie prodotta nelle identiche condizioni della prima. Si ebbero così



i risultati che trovansi nelle seguenti tabelle, dove con  $\alpha$  si indicano le letture fatte sulla scala del galvanometro, con  $\Delta$  le differenze fra ciascuna di queste lettere e quella fatta in principio a circuito magnetizzante aperto, e con  $\delta$  i rapporti fra le variazioni di resistenza e le resistenze totali.

« Le F e le I sono espresse in unità assolute (C. G. S.); le  $\delta$  in centomillesimi.

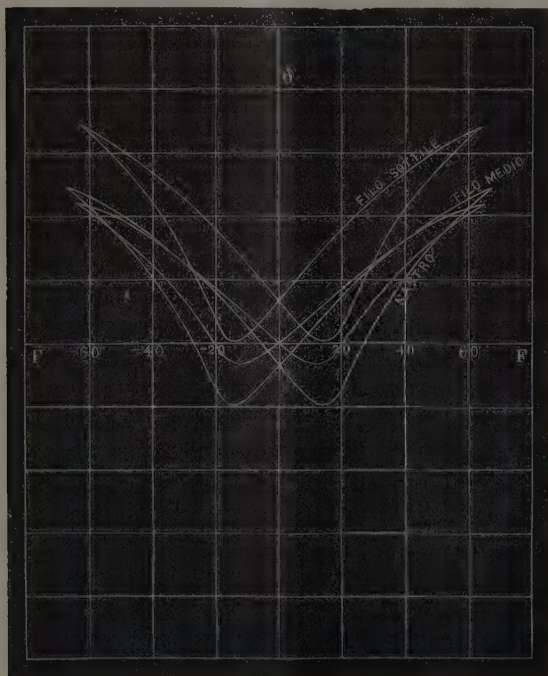
| Filo sottile |      |          |          |          | Filo medio |      |          |          |          | Nastro |      |          |          |          |
|--------------|------|----------|----------|----------|------------|------|----------|----------|----------|--------|------|----------|----------|----------|
| F            | J    | $\alpha$ | $\Delta$ | $\delta$ | F          | J    | $\alpha$ | $\Delta$ | $\delta$ | F      | J    | $\alpha$ | $\Delta$ | $\delta$ |
| 0,0          | 0    | 5,00     | —        | —        | 0,0        | 0    | 5,15     | —        | —        | 0,0    | 0    | -6,25    | —        | —        |
| 10,7         | 65   | 5,05     | 0,08     | 3        | 10,7       | 62   | 5,15     | 0,00     | 0        | 11,9   | 30   | -6,25    | 0,00     | 0        |
| 17,3         | 177  | 6,00     | 1,00     | 60       | 17,3       | 162  | 5,28     | 0,13     | 18       | 19,4   | 111  | -5,75    | 0,50     | 54       |
| 28,6         | 308  | 9,20     | 4,20     | 254      | 28,7       | 273  | 6,26     | 1,11     | 157      | 32,6   | 193  | -4,90    | 1,35     | 147      |
| 47,4         | 398  | 13,74    | 8,74     | 528      | 47,6       | 335  | 7,78     | 2,63     | 372      | 55,0   | 283  | -2,70    | 3,55     | 387      |
| 63,3         | 441  | 16,30    | 11,30    | 683      | 64 0       | 343  | 8,78     | 3,63     | 514      | 67,2   | 272  | -0,40    | 5,85     | 637      |
| 47,4         | 422  | 14,75    | 9,75     | 590      | ....       | .... | ....     | ....     | ....     | ....   | .... | ....     | ....     | ....     |
| 28,6         | 387  | 12,12    | 7,12     | 431      | 64,0       | 343  | 8,21     | 3,09     | 437      | 67,2   | 272  | -1,70    | 4,55     | 495      |
| 17,3         | 361  | 10,30    | 5,30     | 321      | 47,6       | 327  | 7,75     | 2,60     | 368      | 55,0   | 262  | -2,30    | 3,95     | 430      |
| 10,7         | 342  | 9,20     | 4,20     | 284      | 28,7       | 301  | 6,77     | 1,62     | 229      | 32,6   | 237  | -3,90    | 2,35     | 256      |
| 0,0          | 305  | 7,25     | 2,25     | 136      | 17,3       | 383  | 6,08     | 0,93     | 132      | 19,4   | 218  | -4,90    | 1,35     | 147      |
| -10,7        | 224  | 5,25     | 0,25     | 15       | 10,7       | 270  | 5,80     | 0,65     | 92       | 11,9   | 204  | -5,75    | 0,50     | 54       |
| -17,3        | - 14 | 5,22     | 0,22     | 13       | 0,9        | 244  | 5,15     | 0,00     | 0        | 0,0    | 174  | -6,90    | -0,65    | - 70     |
| -28,6        | -280 | 9,05     | 4,05     | 245      | -10,7      | 149  | 4,70     | -0,45    | - 64     | -11,9  | 107  | -8,00    | 1,75     | -191     |
| -47,4        | -392 | 13,75    | 8,75     | 529      | -17,3      | - 55 | 4,80     | -0,35    | - 49     | -19,4  | - 69 | -7,77    | -1,52    | -165     |
| -63,3        | -441 | 16,40    | 11,40    | 688      | -28,7      | -221 | 5,92     | 0,77     | 110      | -32,6  | -199 | -5,25    | 1,00     | 109      |
| -47,4        | -422 | 14,70    | 9,70     | 587      | -47,6      | -309 | 7,30     | 2,15     | 305      | -55,0  | -264 | -2,75    | 3,50     | 381      |
| -28,6        | -387 | 12,10    | 7,10     | 429      | -64,0      | -343 | 8,25     | 3,10     | 438      | -67,2  | -272 | -1,75    | 4,50     | 490      |
| -17,3        | -361 | 10,25    | 5,25     | 318      | -47,6      | -327 | 7,78     | 2,63     | 372      | -55,0  | -262 | -2,30    | 3,95     | 430      |
| -10,7        | -342 | 9,20     | 4,20     | 254      | -28,7      | -301 | 6,82     | 1,67     | 236      | -32,6  | -237 | -3,90    | 2,35     | 256      |
| 0,0          | -305 | 7,22     | 2,22     | 134      | -17,3      | -383 | 6,17     | 1,02     | 144      | -19,4  | -218 | -4,95    | 1,30     | 142      |
| 10,7         | -224 | 5,22     | 0,22     | 13       | -10,7      | -270 | 5,82     | 0,67     | 94       | -11,9  | -204 | -5,78    | 0,47     | 51       |
| 17,3         | 14   | 5,20     | 0,20     | 12       | 0,0        | -244 | 5,15     | 0,00     | 0        | 0,0    | -174 | -6,85    | -0,60    | - 65     |
| 28,6         | 280  | 9,00     | 4,00     | 242      | 10,7       | -149 | 4,70     | -0,45    | - 64     | 11,9   | -107 | -8,05    | -1,80    | -196     |
| 47,4         | 392  | 13,65    | 8,65     | 523      | 17,3       | 55   | 4,82     | -0,33    | - 47     | 19,4   | 69   | -7,77    | -1,52    | -165     |
| 63,3         | 441  | 16,28    | 11,28    | 682      | 28,7       | 221  | 6,00     | 0,85     | 120      | 32,6   | 199  | -5,30    | 0,95     | 104      |
| —            | —    | —        | —        | —        | 47,6       | 309  | 7,38     | 2,23     | 315      | 55,0   | 264  | -2,75    | 3,50     | 381      |
| —            | —    | —        | —        | —        | 64,0       | 343  | 8,35     | 3,10     | 438      | 67,2   | 272  | -1,72    | 4,53     | 493      |

« Le linee punteggiate che si trovano nelle tabelle del filo medio e del nastro accennano alla soppressione dei risultati relativi al primo ciclo, nei

quali apparivano valori di  $\delta$  maggiori di quelli avuti nei cicli successivi per le  $F$  corrispondenti ad uguali fasi del ciclo. La cagione del fatto parmi sia da attribuire alle variazioni di temperatura che doveano aversi in questo caso per la frequente chiusura del circuito nel ponte, poichè ho visto con esperienze apposite prodursi in condizioni analoghe un lento spostamento nel galvanometro del ponte a circuito magnetizzante aperto fino a che non fosse raggiunto il regime permanente. Ad un tale regime si perveniva di certo nelle attuali esperienze, come attesta la regolarità dei risultati ottenuti col filo medio e col nastro a cominciare dal secondo ciclo, regolarità che permette lo studio del fenomeno basandosi sulle variazioni di  $\delta$ .

« Ad eliminare del tutto l'influenza dell'azione disturbatrice avanti rilevata dovrebbero essere probabilmente i valori di  $\delta$  relativi alla seconda e terza tabella dopo la linea punteggiata accresciuti in ciascun caso della differenza fra le  $\delta$  che corrispondono al principio del 1° e del 2° ciclo. Con questa correzione, concordemente a quanto si ha per il filo sottile, non solo vengono a sparire quasi completamente i valori negativi di  $\delta$ , ma risultano altresì vicinissime a zero le variazioni di resistenza quando  $T$  si annulla.

« Prescindendo però da ogni termine di correzione, la legge del fenomeno può dedursi dalle curve della figura qui contro segnata, le quali sono trac-



ciale prendendo su due assi ortogonali lunghezze proporzionali rispettivamente alle  $F$  ed alle  $\delta$ . Appareisce dai diagrammi riportati che nel fenomeno delle variazioni di resistenza si presenta isteresi, avendosi per le due metà di ciascun ciclo linee distinte. È poi da notare che, mentre i valori di  $I$  per punti del ciclo che differiscono di mezzo periodo sono uguali e di segno opposto, quelli corrispondenti di  $\delta$  sono uguali e dello stesso segno,

donde la simmetria delle curve tracciate rispetto all'asse delle variazioni di resistenza <sup>(1)</sup>.

« Che vi sia una stretta dipendenza fra le  $\delta$  e le  $I$  nel fenomeno ora studiato si argomenta da ciò che per i medesimi valori di  $F$  si produce l'annullamento di  $I$  ed il minimo di  $\delta$ , e che per i valori limiti di  $F$  si trovano uguali i valori assoluti di  $I$  ed uguali le corrispondenti  $\delta$ . Però le variazioni di resistenza dipendono in generale oltre che dalla intensità magnetica dal senso secondo cui varia la forza, poichè il diagramma delle  $\delta$  rispetto alle  $I$  presenta sempre due curve distinte, quantunque assai vicine fra loro, per le due metà del ciclo.

« Ciò non ostante la formula suggerita dal Goldhammer

$$\delta = AI^2 \quad (1)$$

si presta ad individuare grossolanamente la legge del fenomeno; ed a prova di ciò riporto nella seguente tabella; valori di  $A$  ricavati in base ai risultati avanti esposti, osservando che ad evitare le incertezze relative ai valori assoluti di  $\delta$  ho dedotto la costante  $A$  dalla relazione

$$\delta' - \delta = A(I'^2 - I^2),$$

dove  $\delta'$  ed  $I'$  indicano i valori della variazione di resistenza e della intensità relativi al principio del ciclo. I calcoli sono limitati alla prima metà del ciclo; sarebbe stato superfluo estenderli alla rimanente parte, tenuto conto che le  $I^2$  e le  $\delta$  assumono gli stessi valori per forze magnetiche corrispondenti alla medesima frazione del mezzo periodo.

| Filo sottile |               | Filo medio |               | Nastro |               |
|--------------|---------------|------------|---------------|--------|---------------|
| F            | A             | F          | A             | F      | A             |
| 63,3         | —             | 64,0       | —             | 67,2   | —             |
| 47,4         | 0,000.000.058 | 47,6       | 0,000.000.062 | 55,0   | 0,000.000.118 |
| 28,6         | 57            | 28,7       | 76            | 32,6   | 77            |
| 17,3         | 57            | 17,3       | 79            | 19,4   | 132           |
| 10,7         | 55            | 10,7       | 77            | 11,9   | 136           |
| 0,0          | 54            | 0,0        | 75            | 0,0    | 128           |
| -10,7        | 47            | -10,7      | 52            | -11,9  | 109           |
| -17,3        | 35            | -17,3      | 42            | -19,4  | 95            |
| -28,6        | 38            | -28,7      | 47            | -32,6  | 111           |
| -47,4        | 39            | -47,6      | 57            | -55,0  | 261           |
| -63,3        | —             | -64,0      | —             | -67,2  | —             |

(1) È notevole la grande simmetria di ciascuno dei diagrammi segnati con quello ottenuto dal Nagaoka, (Phil. Mag. 1889), per l'intensità magnetica di un filo di nichel sottoposto ad un ciclo di torsioni sotto l'azione di un peso tensore e di un campo costante; se non che mentre il senso secondo cui risultano tracciate le mie curve è quello caratteristico dei fenomeni d'isteresi, nell'altro caso si ha comportamento opposto.

« I risultati relativi al nastro di discostano molto da quelli ottenuti per i due fili. La ragione del disaccordo potrebbe ritrovarsi sul fatto che il nastro, quantunque ottenuto da un filo di nichel grosso ritirato dalla stessa casa che fornì gli altri due, per il processo di lavorazione al laminatoio cui fu sottoposto può aver subito modificazioni di struttura, per le quali si comporterebbe nel fenomeno che si studia come formato di sostanza differente.

« Faccio notare altresì che la (1) applicata ai risultati che si ebbero per le seconde e terze serie nelle prime ricerche, quando cioè i pezzi di nichel aveano a circuito magnetizzante aperto magnetismo residuo quasi costante, fornisce valori di A accennanti in certo modo ad un accordo con quelli della precedente tabella, non ostante che ci trovassimo allora in condizioni sperimentali differenti che operando coi cicli. Nell'annesso quadro sono segnate le A e le F che vi corrispondono.

| Filo sottile |               | Filo medio |               | Nastro |               |
|--------------|---------------|------------|---------------|--------|---------------|
| F            | A             | F          | A             | F      | A             |
| 10,7         | 0,000.000.046 | 11,5       | 0,000.000.087 | 11,9   | 0,000.000.125 |
| 17,2         | 53            | 18,7       | 84            | 19,4   | 130           |
| 28,4         | 60            | 31,4       | 84            | 32,4   | 131           |
| 47,0         | 60            | 52,6       | 81            | 54,8   | 131           |
| 62,6         | 59            | 69,7       | 84            | 67,0   | 132           |

« Ho provato infine a calcolare colla (1) le esperienze del nichel preso allo stato neutro servendomi dei valori dati nelle tabelle dell'isteresi per le prime serie di forze crescenti, ma son venuto, come potea prevedersi, a valori di A tanto discordanti per un medesimo corpo da mostrare che la relazione del Goldhammer non sia valida in quest'ultimo caso.

« Sembra dunque che con certa approssimazione la legge di proporzionalità fra le variazioni di resistenza ed i quadrati delle intensità magnetiche possa sussistere, ma solo allorchè il corpo in esame sia inizialmente dotato di magnetismo residuo. Quando si parta dallo stato neutro la legge che regola l'andamento del fenomeno è diversa, forse perchè è allora più complicato il processo di orientazione delle molecole, dal quale probabilmente dipende la variazione di resistenza sul campo magnetico ».

Chimica. — *Sopra alcuni derivati della cantaridina* <sup>(1)</sup>. Nota di F. ANDERLINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Nel desiderio di aumentare le mie cognizioni intorno alle proprietà della cantaridina ho studiato alcune reazioni, riferite nel presente scritto, che sono la continuazione di lavori antecedenti <sup>(2)</sup>. Benchè le presenti esperienze lascino nell'incertezza o nell'oscurità alcuni tratti, tuttavia mi sembra che portino un gruppo di fatti non privi di interesse per una futura discussione intorno alla costituzione della cantaridina.

« In altra occasione <sup>(3)</sup> ho fatto notare che gli ossidanti non fanno presa sulla cantaridina o danno prodotti vari ed incerti; ora devo qui aggiungere che altrettanto può dirsi degli alogeni, sia liberi che nelle combinazioni appropriate per farli entrare in reazioni. È bensì vero che ho sempre impiegato nei vari tentativi da me fatti, delle quantità di materia prima molto limitata e non è impossibile mi sia sfuggito qualche prodotto, formatosi in piccole quantità, forse molto interessante.

« In vista delle difficoltà di far reagire sulla cantaridina sostanze di carattere negativo, per giungere ad uno scopo scelsi altre vie delineate in parte dal presente lavoro.

« Finora l'azione dei riducenti sulla cantaridina non è stata studiata, se tutto al più si fa eccezione per l'acido iodidrico, il quale del resto non determina che l'isomerizzazione di tal corpo <sup>(4)</sup> comportandosi in ciò come altri acidi minerali energici, quali l'acido cloridrico, nitrico, solforico <sup>(5)</sup> e la sua cloridrina <sup>(6)</sup>.

« Io volli tentare l'azione dell'idrogeno nascente sulla cantaridina stessa e sopra qualcuno dei suoi derivati, e qui ora darò la descrizione delle esperienze eseguite.

« Come era da prevedersi la cantaridina non viene attaccata dall'idrogeno nascente, nei liquidi acquosi, in nessuna condizione in causa della sua poca solubilità e resistenza agli agenti chimici. Anche in soluzione acetica rimane inalterata per quanto sieno stati variati i metalli fatti reagire. Né a migliori risultati giunsi tentando le soluzioni alcaline, nelle quali la cantaridina è solubile, cimentando il zinco, il magnesio e l'amalgama di sodio

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Padova.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital. XXI 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> Nota.

<sup>(3)</sup> Ivi.

<sup>(4)</sup> Piccard, Ber. d. d. chem. Ges. X, 1504.

<sup>(5)</sup> Esperienze inedite.

<sup>(6)</sup> Anderlini e Ghira, Gaz. chim. it. XXI.



anche esagerando le proporzioni. Favorevole riescì invece il risultato coll'applicazione del metodo di Ladenburg procedendo come segue.

« In un apparato a riflusso si introducono 2 gram. di cantaridina con 40 c. c. di alcoole assoluto e del sodio in pezzi fino a raggiungere rapidamente la condizione di viscosità tale del liquido che il metallo non reagisca che a 150°-160°, condizione che si cerca di mantenere alternando le aggiunte di sodio ed alcoole fino ad impiegare circa 10 gram. di metallo e 80-90 cc. di alcoole. Dalle esperienze che fino ad ora ho eseguite mi sembra che aumentando i due agenti il rendimento non sia migliore; esso si limita da 0,3 gram. a 0,4 gram. per le proporzioni sopra indicate.

« Allorquando tutto il sodio è scomparso, si lascia raffreddare la massa, si tratta con acqua, si distilla tutto l'alcoole e la soluzione fortemente alcalina si tratta con acido cloridrico fino a reazione acida. La cantaridina, che non venne ridotta, si separa in minuti cristallini il cui peso con quello del prodotto della reazione è presso a poco il complemento del peso primitivo di quella impiegata. Il liquido separato per filtrazione si agita ripetutamente con etere, il quale lascia per la distillazione un residuo che è formato dal prodotto della reazione con un po' di cantaridina inalterata. La completa depurazione del nuovo corpo si raggiunge ripigliando con benzina il residuo della soluzione eterea, aggiungendo alla soluzione benzinica un po' di ligroino bollente fra 50°-80° fino a produrre un intorbidamento ed abbandonando al riposo il miscuglio. Dopo un certo tempo il liquido, che pel ligroino era divenuto torbido, si chiarifica e sul fondo del recipiente si raccoglie una sostanza oleosa, un po' colorata in bruno, che si allontana decantando il liquido limpido. Tale liquido si distilla fino a piccolo volume, si mescola con un eccesso dello stesso ligroino e si abbandona nuovamente al riposo; dal liquido lattiginoso si separano dei cristalli scolorati che si raccolgono su di un filtro, si lavano con ligroino e si fanno ricristallizzare dall'acqua bollente fino a raggiungere il punto di fusione costante a 129°.

« I numeri delle analisi concordano colla formola  $C^{10}H^{14}O^3$

|     |                        |         |                      |   |                      |
|-----|------------------------|---------|----------------------|---|----------------------|
| I   | 0,1551 gr. di sostanza | diedero | 0,3738 gr. di $CO^2$ | e | 0,1078 gr. di $H^2O$ |
| II  | 0,1287 " "             | "       | 0,3110 " di $CO^2$   | e | 0,0880 " di $H^2O$   |
| III | 0,1312 " "             | "       | 0,3172 " di $CO^2$   | e | 0,0910 " di $H^2O$   |

« In 100 parti:

|   | trovato |       |       | calcolato per $C^{10}H^{14}O^3$ |
|---|---------|-------|-------|---------------------------------|
|   | I       | II    | III   |                                 |
| C | 65,72   | 65,90 | 65,93 | 65,93                           |
| H | 7,72    | 7,59  | 7,70  | 7,69                            |

« Questa sostanza è solubile nell'acqua molto più a caldo che a freddo; solubilissima a freddo nell'alcoole e benzina. Coi reagenti metallici non dà reazioni apparenti, solo col nitrato d'argento in soluzione ammoniacale a caldo dà luogo ad imbrunimento e precipitazione senza specchio.

## Dinitroidrazone e sue riduzioni.

« L'idrazone cantaridina (1) non viene attaccata dall'idrogeno nascente nemmeno nelle condizioni in cui reagisce colla cantaridina. Questo composto partecipa del resto della resistenza all'azione dei reattivi della cantaridina stessa. Nella speranza di rendere più facile l'azione dei riducenti cercai di trasformarlo in nitro derivato.

« A tale uopo si introduce per piccole porzioni 2 gr. di idrazone in 20 gr. di acido nitrico (d. 1,48) evitando l'innalzamento della temperatura. La soluzione si effettua rapidamente e si forma un liquido bruno intensamente in sulle prime, ma poi la tinta diventa più chiara. Si versa allora in molta acqua agitando vivamente; si separa un precipitato giallo fioccoso, che si raccoglie su di un filtro, si lava con acqua e poi si fa seccare. Per depurarlo si scioglie nell'acido acetico assoluto bollente, dal quale si separa pel raffreddamento in minuti cristallini di un color giallo carico, ma che diventa di un giallo puro dopo averlo ridisciolto nell'acido acetico bollente e scolorando con carbone animale. Non fonde a 320°.

« Dall'analisi risulta che esso contiene due gruppi  $\text{NO}^2$  e perciò ad esso spetta la formola  $\text{C}^{16}\text{H}^{16}(\text{NO}^2)_2\text{NO}^2$ .

I 0,1910 gr. di sostanza diedero 0,3556 gr. di  $\text{CO}^2$  e 0,0818 gr. di  $\text{H}^2\text{O}$

II 0,2074 " " " 0,3858 " di  $\text{CO}^2$  e 0,0846 " di  $\text{H}^2\text{O}$

III 0,1518 " svolsero c. c. 18,9 di N a 9° e 770<sup>mm</sup>

IV 0,1892 " " c. c. 23,6 di N a 7° e 776<sup>mm</sup>

« In 100 parti:

|   | trovato |       |       |       | calcolato per $\text{C}^{16}\text{H}^{16}(\text{NO}^2)_2\text{NO}^2$ |
|---|---------|-------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------|
|   | I       | II    | III   | IV    |                                                                      |
| C | 50,77   | 50,73 | —     | —     | 51,06                                                                |
| H | 4,75    | 4,53  | —     | —     | 4,25                                                                 |
| N | —       | —     | 15,12 | 15,11 | 14,89                                                                |

« Il dinitroidrazone cantaridina è una sostanza di un giallo vivo, insolubile nell'acqua, nell'alcole e nella maggior parte degli altri solventi; solubile nell'acido acetico glaciale caldo, dal quale si deposita in minuti cristallini. A contatto degli alcali assume una tinta scarlatta.

« La soluzione acetica gialla diventa di una bella tinta rosso-violacea introducendovi una lamina di zinco.

« Questo composto può essere ridotto, ma con esito diverso a seconda del metodo che si segue.

(1) Anderlini, Gazz. chim. it. XXI.

« 1° Riduzione con zinco ed acido acetico.

« In un pallone munito di refrigerante a ricadere si introducono 2 gr. di dinitroidrazone, 10 gr. di polvere di zinco gr. 100 c. c. di acido acetico a 25 per % e si porta il miscuglio all'ebullizione. Il liquido dopo un po' di tempo assume la tinta rossa sopra indicata ed il nitro idrazone entra lentamente in soluzione. A questo punto si aggiungono altri 5 gr. di zinco e si continua l'ebullizione fin che la tinta rossa dia luogo ad una gialla. Si sospende allora l'ebullizione e si distilla l'acido acetico eccedente a pressione ridotta fino a secchezza. Il residuo rimasto nel pallone, che si colora in parte in rosso appena viene a contatto dell'aria, si esaurisce con acqua bollente, la quale lascia indietro del zinco rimasto inattaccato misto a sostanza bruna, mentre la soluzione acquosa è fortemente colorata in rosso. Saporata tale soluzione a b. m. fino a piccolo volume, si separa una sostanza cristallina fortemente colorata in bruno al pari del liquido. I cristalli raccolti su di un filtro, ridisciolti nell'acqua bollente e scolorando con carbone animale, si depositano incolori.

« Il punto di fusione 201° e la forma cristallina fecero riconoscere il prodotto della riduzione per cantaridinimide altrove da me descritto (1).

« Oltre a questo corpo non riuscii ad isolarne altri.

« 2° Riduzione con sodio ed alcole.

« Gr. 2 di nitroidrazone con 25 c. c. di alcole assoluto vennero introdotti in apparato a ricadere, si aggiunsero rapidamente 4 gr. di sodio in pezzi, scaldando solo quando il metallo non reagiva quasi più.

« Per l'aggiunta dei primi pezzetti di sodio i cristallini di nitroidrazone assumono una tinta scarlatta e poi entrano lentamente in soluzione; il liquido pure assume una tinta rossa che man mano va verso il rosso-bruno.

« Si lascia raffreddare la massa, dopo scomparso tutto il sodio, si tratta con acqua che tutto scioglie, e si distilla l'alcole a pressione ridotta. Il liquido fortemente alcalino agitato ripetutamente con etere cede a questo una piccolissima quantità di sostanza colorata in giallo, che rimane come residuo dopo aver distillato il solvente, ma che non ho potuto studiare perchè in troppo piccola quantità. Il liquido alcalino venne soprasaturato con acido cloridrico che determinò la separazione di un precipitato bruno, il quale raccolto su di un filtro venne bollito con alcole concentrato ripetutamente. Dalla soluzione alcolica si separarono pel raffreddamento dei cristalli ancora colorati ma che ridisciolti nell'alcole, scolorando con carbone animale si ottennero bianchi. Il punto di fusione 214°, la forma dei cristalli, e la sua quasi insolubilità nell'acqua e la poca nell'alcole permisero di riconoscere questa sostanza per cantaridina.

(1) Anderlini, Gazz. chim. XXI.

« Anche dal liquido acquoso separato dal precipitato per agitazione coll'etere non ottenni che delle piccole quantità di cantaridina.

### Disidratazione della cantaridinimide.

« Fra i derivati della cantaridina più semplici vi ha la cantaridinimide,  $C^{10}H^{13}O^3N$ , in cui trovasi già un atomo di ossigeno in meno del corpo generatore. Avendone in qualche occasione sperimentata la stabilità essa poteva offrire il destro per tentare reazioni limitate e quindi in opportune condizioni la possibilità di nuove eliminazioni di ossigeno. L'esito dei tentativi corrispose all'aspettativa, come verrà ora ora dimostrato.

« Gr. 4 di cantaridinimide con 14 gr. di ossicloruro di fosforo vennero introdotti in un matraccio a lungo collo e scaldati in bagno ad olio in modo da mantenere una moderata ebullizione. Dopo circa una mezz'ora si ottiene una soluzione perfetta, dalla quale, progredendo nel riscaldamento, si separa una sostanza solida che si deposita sulle pareti del recipiente, mentre il liquido si fa bruno. Dopo circa due ore a due ore e mezza di ebullizione si versa il contenuto del matraccio in una capsula e si elimina l'ossicloruro di fosforo a b. m. Si introduce intanto nel matraccio un po' di acqua per togliere la sostanza rimasta aderente alle pareti e si versa sul residuo rimasto nella capsula. Tale residuo forma una massa vischiosa, bruna che si consolida aggiungendovi qualche goccia di acqua e rimuovendo con un bastoncino di vetro. Si stempera la massa consolidata nell'acqua si raccoglie su un filtro, si lava con un po' di acqua, e si fa sciogliere nell'acqua bollente. Dalla soluzione si deposita pel raffreddamento un'olio che rende il liquido lattiginoso; col riposo si formano dei cristalli brillanti, ancora colorati in bruno, ma che però si ottengono bianchi ripetendo le cristallizzazioni dall'acqua, scolorando con carbone animale ed in fine cristallizzando dall'alcole bollente e diluito fino a raggiungere il punto di fusione costante a  $137^{\circ}$ .

« Il composto così ottenuto analizzato diede numeri che conducono alla formola  $C^{10}H^{11}O^2N$

I 0,1571 gr. di sostanze diedero: 0,3886 gr. di  $CO^2$  e 0,0924 gr. di  $H^2O$   
 II 0,1662 " " " 0,4110 " di  $CO^2$  e 0,0958 " di  $H^2O$   
 III 0,1759 " " " c. c. 12,2 di N a  $14^{\circ}$  e  $754^{mm}$ .

« In 100 parti:

|   | trovato |       |      | calcolato per $C^{10}H^{11}O^2N$ |
|---|---------|-------|------|----------------------------------|
|   | I       | II    | III  |                                  |
| C | 67,46   | 67,44 |      | 67,79                            |
| H | 6,53    | 6,40  |      | 6,21                             |
| N | —       | —     | 8,20 | 7,90                             |

« Cristallizzato dall'acqua bollente questo corpo si deposita in cristalli aggruppati in forma di squame bianche assai brillanti di aspetto madreperlaceo; dall'alcole invece, per lenta evaporazione, in bei cristalli incolori, di aspetto vitreo. Quando contiene ancora anche piccolissime quantità delle sostanze che la rendono impura si fonde sotto l'acqua bollente, pel raffreddamento si separa oleosa e tale rimane qualche tempo, mentre quando è pura si scioglie senza fondere e cristallizza senza divenire oleosa ».

**Chimica** — *Sopra una nuova acridina e su di un acido acridilpropionico* (1). Nota di A. VOLPI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« In altra Nota pubblicata nella Gazzetta chimica italiana (2) ho descritto l'acridina pentadecilica ottenuta come prodotto di condensazione dell'acido palmitico colla difenilamina in presenza di cloruro di zinco.

« Già allora faceva noto che la reazione colla difenilamina, avviene anche coll'acido stearico, e che se vi è un limite di reazione esso è al di là di questo termine, e ciò per quanto riguarda la serie degli acidi grassi  $C_n H_{2n} O_2$ .

« Nello stesso tempo accennava al fatto che reazioni analoghe avvengono con acidi d'altre serie, fra i quali l'acido succinico. In questa Nota esporrò i risultati ottenuti per l'azione della difenilamina sull'acido stearico e sull'acido succinico in presenza di cloruro di zinco.

#### Azione dell'acido stearico sulla difenilamina.

« Facendo reagire l'acido stearico con la difenilamina e cloruro di zinco si ottiene un'acridina che fu preparata nel seguente modo: gr. 44 di acido stearico, avente il punto di fusione a  $69^\circ$ , uniti a gr. 34 di difenilamina ed a 80 gr. di cloruro di zinco vennero riscaldati per circa 20 ore innalzando lentamente la temperatura sino a  $180^\circ$  ed in ultimo sino a  $220^\circ$ . La massa risultante d'un verde cupo fu estratta con alcoole ordinario, e dopo d'aver distillato l'eccesso di alcoole il residuo fu trattato con soda caustica in eccesso; il precipitato che si forma, costituito in gran parte della base libera e della difenilamina rimasta inalterata, venne raccolto su filtro e sciolto di bel nuovo nell'alcoole concentrato: per l'aggiunta di quantità sufficiente di acido solforico, e successivamente di etere, si separa un prodotto cristallino fortemente colorato in bruno. La depurazione è lenta per la difficoltà di eliminare una resina rosso bruna che accompagna il prodotto; si riesce nell'intento col sciogliere il solfato ottenuto nell'alcoole precipitando con etere e ripetendo più volte questo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(2) Gazz. chim. il XXI, 228.



trattamento. Finalmente si completa la depurazione mettendo in libertà la base col trattare il solfato con soda caustica a caldo, filtrando il precipitato e lavando con acqua. La base libera sciolta nell'etere venne trasformata in cloridrato facendovi gorgogliare una corrente di acido cloridrico gassoso. Il precipitato cristallino venne sciolto nell'alcoole e precipitato con etere, e così alternando queste operazioni si arriva ad ottenere il cloridrato della base ben puro. La base libera si ottenne nel modo sopra descritto facendola in fine cristallizzare dall'alcoole.

« Questa base è lievemente giallognola, si altera facilmente a contatto di vapori acidi che la fanno rapidamente ingiallire, inoltre è anche alterabile alla luce.

« Da una soluzione calda di alcoole diluito cristallizza in aghi lunghi e sottili, che formano una massa giallo-pallida, e per lenta evaporazione della stessa soluzione si deposita in lamine cristalline. È insolubile nell'acqua, solubile in tutti gli altri solventi ordinari; le sue soluzioni diluite hanno fluorescenza azzurra; quelle dei suoi sali hanno fluorescenza verde; l'acqua decompone i sali. Fonde a 69°-70°.

« All'analisi:

I. gr. 0,2128 di sostanza seccata nel vuoto sopra il cloruro di calcio diedero gr. 0,2070 di acqua e gr. 0,6730 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2140 di sostanza seccata nel vuoto diedero c.c. 6,8 di azoto alla temperatura di 25° ed alla pressione di 759,8 mm.

« In 100 parti:

|     | trovato | calcolato per $C_{23}H_{43}N$ |
|-----|---------|-------------------------------|
| C = | 86,25   | 86,33                         |
| H = | 10,80   | 10,33                         |
| N = | 3,62    | 3,35                          |

« Il cloridrato della base fu preparato direttamente da una soluzione alcoolica della base con acido cloridrico, precipitando con etere e ricristallizzandolo dall'alcoole. È solubile nell'alcoole e nel benzolo dai quali solventi cristallizza in aghi finissimi raggruppati gialli. Dall'alcool si ebbe in cristalli d'un certo sviluppo che però non si prestano alle misure perchè formati di più individui sovrapposti.

« All'analisi:

gr. 0,2290 di cloridrato essiccato nel vuoto e bruciato secondo il metodo di Carius diedero gr. 0,0730 di Ag Cl.

« In 100 parti:

|      | trovato | calcolato per $C_{20}H_{43}N.HCl$ |
|------|---------|-----------------------------------|
| Cl = | 7,87    | 7,82                              |

« Il cloroplatinato fu ottenuto per precipitazione della soluzione alcoolica del cloridrato con cloruro di platino e ricristallizzato dall'alcoole; si presenta in cristalli giallo-aranciati; fonde a 190°.

« All'analisi:

I. gr. 0,2038 di cloroplatinato essiccato nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,032 di platino.

II. gr. 0,1208 di cloroplatinato essiccato nel vuoto diedero gr. 0,0190 di platino.

« In 100 parti:

|      | trovato | calcolato per $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$ |
|------|---------|---------------------------------------------|
|      | I.      | II.                                         |
| Pt = | 15,70   | 15,72                                       |
|      |         | 15,62                                       |

« Il solfato acido di questa base si ha versando nella soluzione eterea della base alcune gocce di acido solforico, le quali determinano la separazione del solfato, oppure precipitando la soluzione del cloridrato con acido solforico.

« Il prodotto fu ricristallizzato dall'alcoole, i cristalli fondono a  $149^\circ$ ; sono insolubili nell'acqua, dalla quale vengono decomposti specialmente a caldo; all'incontro si disciolgono facilmente nell'alcoole ed anche nel benzolo.

« All'analisi eseguita secondo il metodo di Carius:

gr. 0,1156 di sostanza diedero gr. 0,0528 di  $SO_4Ba$

« In 100 parti:

|     | trovato | calcolato per $C_{10}H_{11}N.H_2SO_4$ |
|-----|---------|---------------------------------------|
| S = | 6,27    | 6,21                                  |

« Visto che il punto di fusione di questa acridina è poco distante da quello dell'acridina ottenuta dall'acido palmitico, che fonde a  $65^\circ$ , e le stesse piccole differenze si osservano inoltre anche per i sali delle due basi, come del resto poco distanti sono i punti di fusione degli acidi che le originano, così sarà necessario uno studio più esteso tanto delle basi che dei rispettivi sali sinora esaminati.

« L'analisi non è sufficiente per la loro identificazione, stando le differenze percentuali dell'analisi comprese nei limiti degli errori di osservazione.

« Perciò mi riservo un accurato esame di confronto, specialmente delle proprietà fisiche delle due acridine e dei loro derivati.

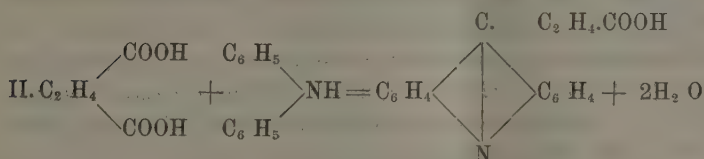
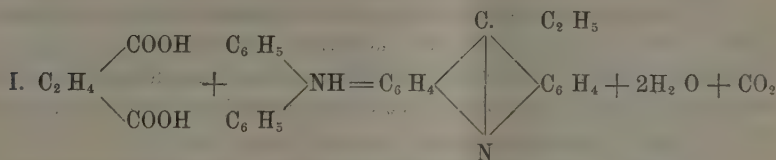
### Acido acridilpropionico $(C_{13}H_9N)C_2H_4COOH$ .

« Avendo già osservato la formazione di un composto acridinico come prodotto di condensazione dell'acido succinico colla difenilamina volli studiarne la reazione per vedere di qual natura esso fosse. Sino ad ora degli acidi bibasici, due soli furono cimentati colla difenilamina, cioè l'acido ossalico e l'acido ftalico. Bernthsen <sup>(1)</sup> coll'acido ossalico e la difenilamina ottenne l'acridina ordinaria  $C_{13}H_9N$ ; Bernthsen e Traube <sup>(2)</sup> coll'acido ftalico ebbero l'acido acridilbenzoico.

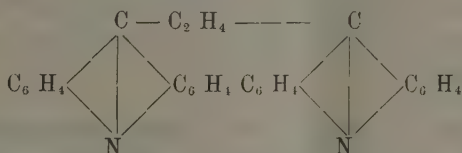
(1) Liebig's Annalen, t. CCXXIV, pag. 6.

(2) Berl. Berichte, t. XVII, pag. 1508 e Liebig's Annalen, t. CCXXIV, pag. 46.

« Ora si trattava di vedere in qual senso sarebbe andata la reazione data la formazione d'una acridina, e se l'acido succinico si sarebbe comportato come l'acido ossalico oppure come l'acido ftalico. Adunque diverso era l'indirizzo che poteva prendere la reazione, come dalle due equazioni



nel primo caso si avrebbe avuto la formazione dell'acridina etilica, nel secondo la sintesi d'un acido acridilpropionico; un'altra ipotesi sarebbe stata quella della possibilità di ottenere una etilenacridina



che però non aveva l'appoggio di esperienze precedenti.

« Di queste sostanze ottenni quella che corrisponde alla seconda equazione e precisamente nel modo seguente:

« Gr. 36 di acido succinico, 80 gr. di difenilamina e 90 gr. di cloruro di zinco vennero riscaldati per circa 20 ore innalzando la temperatura sino ai 200°, oppure mantenendo per circa 7 ore la temperatura dai 180-205°. La massa risultante triturrata, la feci bollire in capsula di porcellana con soda caustica diluita, dopo acidificai con acido cloridrico, il quale determina la separazione d'una sostanza verde oscura e fioccosa. Questo modo di estrazione venne rinnovato per diverse volte sino a che un saggio del liquido alcalino convenientemente diluito non dava più fluorescenza azzurra. I singoli liquidi d'estrazione furono riuniti portati a secco; il residuo lo ripresi con alcoole eliminando in tal modo la massima parte del cloruro sodico formatosi.

« La soluzione alcoolica la trattai con acido solforico per eliminare lo zinco sotto forma di solfato insolubile nell'alcoole, distillai l'alcoole riprendendo il residuo con acque. La soluzione così ottenuta fu neutralizzata esattamente con soda caustica con che si precipita l'acido ancor impuro. Dopo vari tentativi il miglior mezzo che io trovai onde arrivare ad un prodotto

puro, si fu quello di trasformare l'acido in sale sodico. A questo scopo sospesi l'acido nell'acqua ed aggiunsi tanto di idrato sodico da ottenere soluzione completa, che fu poi portata ad ebollizione.

« Tolta la soluzione del fuoco aggiunsi tanto di soda caustica concentrata da produrre un precipitato che fu ridiscioltto portando il liquido ad ebollizione. Filtrai il liquido ancor caldo attraverso la lana di vetro, e per raffreddamento ottenni il sale sodico sotto forma cristallina. Raccolto, ne feci una soluzione alcoolica che scolorai con carbone animale mantenendo ad ebollizione per circa mezz'ora.

« Il liquido filtrato per raffreddamento lascia depositare il sale sodico che venne depurato ricristallizzandolo dall'alcoole.

« Il sale sodico contiene dell'acqua di cristallizzazione; la perdita in peso subita corrisponde approssimativamente a due molecole e mezzo di acqua.

I. gr. 1,2372 di sostanza seccati spontaneamente all'aria ed a peso costante diedero a 100° una perdita di gr. 0,1700.

II. gr. 0,7542 di sostanza seccati spontaneamente all'aria ed a peso costante perdettero a 100° gr. 0,1048.

« Da cui in 100 parti:

|          | trovato | calcolato per $C_{10}H_{12}NO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ |
|----------|---------|-----------------------------------------------------|
|          | I.      | II.                                                 |
| $H_2O =$ | 13,74   | 13,89                                               |
|          |         | 14,15                                               |

« All'analisi:

gr. 0,3050 di sale sodico seccato a 100° ed a peso costante diedero gr. 0,0810 di  $SO_4Na_2$ .

« In 100 parti:

|        | trovato | calcolato per $C_{10}H_{12}NO_2Na$ |
|--------|---------|------------------------------------|
| $Na =$ | 8,59    | 8,42                               |

« Questo sale è molto solubile nell'acqua; la sua soluzione se concentrata è giallo-chiara, se molto diluita dà una bella fluorescenza azzurra; è poco solubile nell'alcool assoluto, si scioglie all'incontro nell'alcool diluito dal quale cristallizza facilmente in aghi lunghi sottili e raggruppati di color giallo chiaro, è insolubile nell'etere e nel benzolo; si decompone verso i 260° senza fondere.

« Una soluzione acquosa del sale sodico trattata con cloruro mercurico dà un precipitato giallo fioccoso solubile a caldo; con nitrato mercurioso dà un precipitato giallo solubile in eccesso; con nitrato d'argento dà un precipitato giallo solubile; con cloruro di bario non dà precipitato; con solfato di rame dà un precipitato verdognolo; con acido picrico dà un precipitato giallo solubile a caldo che col raffreddamento si deposita cristallino.

« L'acido acridilpropionico  $C_{16}H_{13}NO_2$  l'ottenni libero decomponendo una soluzione acquosa del sale sodico mediante l'acido carbonico, dal quale viene precipitato completamente sotto forma di una polvere cristallina giallognola

che osservata al microscopio si presenta formata di minutissimi aghi. Fu raccolto su filtro, lavato con alcoole ed acqua bollente ed analizzato:

I. gr. 0,1232 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0620 di  $H_2O$  e gr. 0,3448 di  $CO_2$ .

II. gr. 0,1772 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0904 di  $H_2O$  e gr. 0,4968 di  $CO_2$ .

III. gr. 0,1756 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0870 di  $H_2O$  e gr. 0,4902 di  $CO_2$ .

IV. gr. 0,3046 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero c.c. 15 di azoto alla temperatura di  $25^\circ$  ed alla pressione di 763 mm.

« E su 100 parti:

|     | trovato |       |       | calcolato per $C_{10}H_{12}NO_2$ |       |
|-----|---------|-------|-------|----------------------------------|-------|
|     | I.      | II.   | III.  | IV.                              |       |
| C = | 76,32   | 76,46 | 76,13 | —                                | 76,49 |
| H = | 5,58    | 5,56  | 5,50  | —                                | 5,18  |
| N = | —       | —     | —     | 5,66                             | 5,57  |

« Quest'acido è insolubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo; nell'alcoole è insolubile a freddo e quasi insolubile a caldo; è insolubile nel benzolo, nell'etere e nel cloroformio. Non fonde nemmeno a  $300^\circ$ . È solubile negli acidi diluiti anche deboli e negli alcali diluiti; le soluzioni acide possiedono fluorescenza verde, quelle alcaline molto diluite danno fluorescenza azzurra.

« Il sale d'argento  $C_{10}H_{12}NO_2Ag$  fu preparato da una soluzione acquosa del sale sodico aggiungendo dapprima alcune gocce di soluzione di nitrato d'argento, filtrando la soluzione e precipitando poi interamente con nitrato d'argento; si deposita in fiocchi di color giallo chiaro. Il precipitato venne lavato con acqua calda, dove è poco solubile.

« All'analisi:

gr. 0,2632 di sale di argento seccato nel vuoto diedero per calcinazione gr. 0,0792 di argento.

« In 100 parti:

|      | trovato | calcolato per $C_{10}H_{12}NO_2Ag$ |
|------|---------|------------------------------------|
| Ag = | 30,09   | 30,10                              |

« Il cloridrato  $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ , fu preparato da una soluzione concentrata del sale sodico per l'aggiunta di acido cloridrico e fu ricristallizzato dall'alcoole.

« All'analisi:

gr. 0,2018 di sostanza seccata nel vuoto sul cloruro di calcio e bruciati secondo il metodo di Carius diedero gr. 0,0950 di  $AgCl$ .

« In 100 parti:

|      | trovato | calcolato per $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ |
|------|---------|--------------------------------------|
| Cl = | 11,64   | 12,34                                |



« Il cloroidrato è giallo; i cristalli sono abbastanza grandi, ma non misurabili; a 240° imbruniscono e fondono a 268° con decomposizione.

« Il cloroplatinato  $(C_{16}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$  si ottiene tanto da una soluzione acquosa che da una alcoolica per l'aggiunta di cloruro platinico.

« Si precipita in cristalli microscopici giallo aranciati: a 259° si decompone. Il cloroplatinato probabilmente contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde a 115°-120°, come sembra lo dimostrino le seguenti analisi, e che non ho potuto determinare direttamente.

I. gr. 0,1418 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,0288 di platino.

II. gr. 0,2026 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,0416 di platino.

« In 100 parti:

|    | trovato |       | calcolato per $(C_{16}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ |
|----|---------|-------|------------------------------------------------------|
|    | I.      | II.   |                                                      |
| Pt | 20,37   | 20,53 | 21,29                                                |

gr. 0,1032 di sostanza seccata a 120° sino a peso costante diedero gr. 0,0214 di platino.

« In 100 parti:

|      | trovato |  | calcolato per $(C_{16}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ |
|------|---------|--|------------------------------------------------------|
| Pt = | 20,73   |  | 20,88.                                               |

**Chimica — Ricerche sui composti pirazolici** <sup>(1)</sup>. Nota di O. SEVERINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« I derivati del pirazolo hanno caratteri che li riavvicinano da una parte ai derivati del pirrolo, come la sostituzione dell'idrogeno metinico coi radicali acidi <sup>(2)</sup>, dall'altra posseggono pure una somma di caratteri che li riannoda alla piridina. Basta citare la facilità colla quale danno cloroplatinati, e come questi abbiano la proprietà di perdere acido cloridrico, dando composti platino-pirazolici insolubili e stabilissimi che, a parte la minor quantità di cloro contenuta, possono paragonarsi al composto di Anderson, derivante dalla piridina <sup>(3)</sup>.

« Per accrescere le nostre cognizioni sul comportamento di questo nucleo carboazotato ho intrapreso, per consiglio del prof. Balbiano, lo studio dell'azione degli ipocloriti alcalini sul 1-fenilpirazolo, e sul 1-fenil-4 bromo-pirazolo.

« Le belle ricerche di G. Ciamician e Silber <sup>(4)</sup> hanno stabilito che

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Gazz., Chim. T. XIX, pag. 134.

(3) Rend. Acc. Lincei vol. VII, 2° sem., pag. 26.

(4) Gazz. Chim. T. XVI, pag. 19.

l'ipoclorito sodico in soluzione diluita (25-50 ‰ di cloro attivo) reagendo sul pirrolo produce tetracloropirrolo, acido bicloromaleico e ammoniaca, mentre soluzioni più concentrate (90 ‰) danno ammoniaca ed acido bicloroacetico.

« Se invece si fa gorgogliare una corrente di cloro in una soluzione alcalina di piridina raffreddata, si ha, secondo H. S. Reiser (1), sviluppo di azoto e si produce cloroformio ed acido bicloroacetico, ma non si forma un prodotto di sostituzione clorurato della piridina.

« Il 1-fenilpirazolo si comporta in modo intermedio dando un prodotto mono-sostituito, il

#### 1-fenil-cloro-pirazolo

gr. 2.7 di 1-fenilpirazolo si sono scaldati a b. m. con c.c. 150 di una soluzione d'ipoclorito sodico, contenente il 50 ‰ di cloro attivo, per circa 8 ore. Sul collo del pallone si è depositata una sostanza cristallizzata in aghi splendenti molto volatili; perciò bisogna, per non aver perdite, munire il pallone di un refrigerante.

« Ho separata la nuova sostanza mediante la distillazione in corrente di vapore, estrazione con etere, e ricristallizzazione dall'alcool del prodotto distillato.

« All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,114 di sostanza calcinata con CaO e Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> richiesero di soluzione

$\frac{N}{10}$  di AgNO<sup>3</sup> c.c. 6,50.

II. gr. 0,1286 diedero a 7° e 754<sup>mm</sup>5 c.c. 16.8 di azoto

|         | trovato | calcolato per C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> N <sup>2</sup> Cl |
|---------|---------|---------------------------------------------------------------|
| I. Cl ‰ | 20,02   | 19,88                                                         |
| II. N   | 15,72   | 15,69                                                         |

« Il 1-fenil-cloro-pirazolo cristallizza dall'alcool in belli aghi bianchi setacei che sublimano facilmente. Fonde alla temperatura di 75°-75°.5. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere, ed anche, a caldo, nell'alcool acquoso (volumi eguali di alcool concentrato ed acqua).

« L'atomo d'idrogeno che viene sostituito dal cloro è con molta probabilità quella in posizione (4) e ciò per due ragioni:

« 1° Perchè è l'atomo d'idrogeno più reazionabile del nucleo.

« 2° Perchè avendo fatto reagire sopra 5 grammi di 1-fenil-4-bromo-pirazolo 300 c.c. di soluzione d'ipoclorito sodico contenente parimenti il 50 ‰ di cloro attivo, ho riottenuto, operando tanto a freddo quanto a caldo, gr. 4,50 dello stesso composto bromurato fusibile a 80°.5.

« Non ho potuto riscontrare la presenza di composti di natura acida, sia in questo caso, che nel caso precedente dell'1-fenil-pirazolo ».

(1) Berl. Ber. Ref. T. XX, p. 104.

Botanica. — *Secondo pugno di alghe tripolitane*. Nota di G. B. DE TONI, presentata dal Socio PASSERINI.

« In una precedente Memoria <sup>(1)</sup> vennero presentate alcune notizie su parecchie alghe marine raccolte nel golfo e sulla spiaggia di Tripoli dal ch. prof. R. Spigai e tra esse alghe si segnalavano specialmente alcune forme nuove per il litorale africano bagnato dal Mediterraneo e cioè la *Pterocladia? tripolitana* n. sp., la *Galaxaura adriatica* Zanard., la *Grateloupia dichotoma* J. Ag., l'*Acrodiscus Vidovichii* Zanard., la *Contarinia peyssonelliiiformis* Zanard., e la *Ricardia Montagnei* Derb. et Sol.; in quell'occasione si credette non inopportuno accennare ai principali contributi alla flora ficologica del Mediterraneo comparsi dopo l'opera ben nota di F. Ardissonne ed altrettanto credo utile fare ora, nel pubblicare la presente serie seconda di determinazioni eseguite su esemplari pure inviati dal citato Spigai, vale a dire citare brevemente i lavori apparsi dopo la stampa del primo pugno di alghe tripolitane.

« Nè i lavori furono scarsi e parecchi anzi apportarono la conoscenza di nuove specie da aggiungersi alla flora mediterranea, ciò che dimostra quanto si sia lontani dalla conoscenza abbastanza completa delle alghe che vegetano in seno a detto bacino.

« Ad opera del Rodriguez <sup>(2)</sup> venne illustrata la florula algologica marina delle isole Baleari, arricchendo la scienza di nuove specie (*Nilophyllum carneum* R., *N. marmoratum* R., *Fauchea microspora* Born., *Cladhymania Borneti* R.); ed al prof. Piccone <sup>(3)</sup> si è debitori di una interessante Memoria riguardo dette isole, coi materiali raccolti dal benemerito esploratore della flora marina Cap. E. A. d'Albertis durante la crociera del « Corsaro », laonde, tenuto anche conto di una nuova *Laminaria* (*L. Rodriguezii* Born.) descritta dal ch. Bornet <sup>(4)</sup>, la florula delle Baleari può ritenersi ora ben conosciuta.

« La classica isola di Caprera non venne trascurata e, su esemplari

(1) G. B. De Toni e David Levi, *Pugno di alghe tripolitane* (Rendic. della R. Accademia dei Lincei, vol. IV, fasc. 5, p. 240-250). Roma 1888.

(2) J. J. Rodriguez, *Algas de las Baleares* (Anal. de la Soc. Esp. de Hist. Nat. Tomo XVII, p. 311-330; XVIII, p. 199-274). Madrid 1889. — *Datos algológicos I-II* (loc. cit. Tomo XVIII, p. 405-412, lam. III). Madrid 1889. — *Datos algológicos III* (loc. cit. Tomo XIX, p. 97-100, lam. II). Madrid 1890.

(3) A. Piccone, *Elenco delle Alghe della crociera del Corsaro alle Baleari*. Genova 1889.

(4) E. Bornet, *Note sur une nouvelle espèce de Laminaires* (*Laminaria Rodriguezii*) de la Méditerranée (Bull. Soc. Bot. de France, Tome XXXV, p. 361-366, pl. V). Paris 1888.

speditigli dal prof. D. Lovisato, il Piccone <sup>(1)</sup> indicò parecchie specie da aggiungersi a quelle segnalate già per quell'isola. Contribuirono ad accrescere le notizie sulla ficologia ligustica l'ora ricordato Piccone <sup>(2)</sup> e il Vinassa <sup>(3)</sup>, il primo trattando della esistenza del *Fucus vesiculosus* L. in Liguria e di altri argomenti, il secondo fornendo nuovi dati per la riviera ligure a Levante (poco al di là di Spezia) e descrivendo nuove specie di Corallinacee mediterranee, raccolte dal Meneghini ed altri, lungo le coste toscane (Levanto, Livorno), nonchè a Capri e nell'Adriatico.

« Il Tanfani <sup>(4)</sup> (testè rapito alla scienza botanica), in occasione di una sua gita fanerogamica all'isoletta di Giannutri, non mancò di raccogliere alcune specie di alghe di cui in una Memoria riguardante la Florula di Giannutri inseriva la enumerazione.

« Il nuovo genere di Ectocarpacee *Zosterocarpus* (*Zost. Oedogonium* (Menegh.) Born.) venne proposto dal Bornet <sup>(5)</sup> per l'*Ectocarpus Oedogonium* Menegh., già noto della Dalmazia (Vidovich) e di Porto Maurizio (Strafforello) e raccolto poi dal Berthold nel golfo di Napoli e dal Rodriguez all'isola Minorca.

« E molto interessante è la indicazione della *Haplospora Vidovichii* (Menegh.) Born. data dallo stesso autore <sup>(6)</sup>, poichè è questa la prima Tiliopteridea che viene segnalata nel Mediterraneo.

« Il mare Adriatico non mancò di essere oggetto di nuove ricerche ed illustrazioni in grazia agli studi di Hansgirg <sup>(7)</sup>, Solla <sup>(8)</sup>, Hauck <sup>(9)</sup> per le

<sup>(1)</sup> A. Piccone, *Noterelle ficologiche* IV-X (Nuova Notarisia I, p. 21-30, II, p. 346-356). Padova 1890-91.

<sup>(2)</sup> A. Piccone, *Nuove spigolature per la ficologia della Liguria* (Notarisia III, p. 437-443). Venezia 1888. — *Noterelle ficologiche* I-III (Notarisia IV, p. 664-671). Venezia 1889; IV-X (Nuova Notarisia I. c.).

<sup>(3)</sup> P. E. Vinassa, *Contribuzione alla Ficologia ligustica* (Proc. Verb. Soc. Tosc. di sc. nat. 1881, p. 219-230. — *Seconda contribuzione alla Ficologia ligustica* (I. c. p. 1-9). — *Nuove Coralline mediterranee, Coralline mediterranee raccolte dal prof. Meneghini* (loc. cit. 1892, p. 55-60). — *Note algologiche* 1-3 (loc. cit. p. 39-43).

<sup>(4)</sup> E. Tanfani, *Florula di Giannutri* (Nuovo giorn. bot. italiano vol. XXII, n. 2, p. 210-214). Firenze 1890.

<sup>(5)</sup> E. Bornet, *Note sur deux Algues de la Méditerranée: Faucheia et Zosterocarpus* (Bull. Soc. bot. de France Tome XXXVII, p. 139-148, pl. I). Paris 1890.

<sup>(6)</sup> E. Bornet, *Note sur quelques Ectocarpus* (I. c. T. XXXVIII, p. 353-372, pl. VI-VIII) Paris 1892.

<sup>(7)</sup> Hansgirg, *Beiträge zur Kenntniss der quarnerischen und dalmatinischen Meeresalgen* (Oesterr. bot. Zeits. 1889, n. 1-2). — *Vorläufige Bemerkungen über die Algengattungen Ochlochaete Crn und Phaeophila Hauck* (loc. cit. 1892, n. 6). — *Physiologische und algologische Mittheilungen* (Sitzungsber. K. böhm. Ges. d. Wiss. 1890, p. 83). — *Ueber neue Süßwasser- und Meeres-Algen und Bacterien* (loc. cit. 1890, p. 3).

<sup>(8)</sup> F. R. Solla, *Bericht über einen Ausflug nach dem südlichen Istrien* (Oesterr. bot. Zeits. 1891, n. 9-10).

<sup>(9)</sup> F. Hauck, *Ueber das Vorkommen von Marchesettia spongioides in der Adria*

coste istriane e dalmatiche ed al modesto lavoro da me testè pubblicato per quanto riguarda le mizoficee della costiera veneta <sup>(1)</sup>; assai dubbiosa mi sembra la esistenza del *Cystoclonium purpurascens* nell'Adriatico avvertita da G. Istvanffi <sup>(2)</sup> in base ad un unico esemplare (senza località precisa) giacente nell'Erbario Kitaibel.

« Sulla florula del mare Egeo nulla di nuovo venne pubblicato all'infuori della segnalazione del *Callithamnion seirospermum* Griff. fatta da Hauck <sup>(3)</sup> quando tale Ceramiacea nel gennaio 1889 comparve in quantità straordinaria sulle spugne presso l'isola Simy danneggiando la pesca di quei poriferi.

« Per quanto riflette la flora del mare siculo conviene menzionare le poche ma interessanti specie raccolte nel 1887 con una dragata dal R. Avviso « Ischia » nel golfo di Palermo <sup>(4)</sup> e la *Laminaria digitata* L. nuova pel Mediterraneo estratta pure nel 1887 dall'ancora del « Dandolo » dalla profondità di 60 metri nel canale di Messina <sup>(5)</sup>; nè vuolsi passar sotto silenzio la constatazione di una nuova Ectocarpacea (*Pylaiella fulvescens* Thur.) raccolta la prima volta nel 1828 dallo Schousboe ad Agla nel Marocco <sup>(6)</sup> e il rinvenimento della *Laminaria brevipes* Ag. e del *Lithophyllum agariciforme* (Pall.), alghe raccolte durante il classico viaggio di circumnavigazione della « Vettor Pisani » <sup>(7)</sup>.

« Il mio lavoro era già stato presentato alla Reale Accademia dei Lincei, allorquando mi pervenne una Nota del più volte citato mio collega ed amico prof. Piccone <sup>(8)</sup> nella quale sono contenute le determinazioni di materiali algologici (giacenti nell'Erbario dell'Università Romana) raccolti a Derna e Bengasi nel 1881 da G. Haimann e comunicatigli dal ch. prof. Romualdo Pirotta.

« Da quanto sopra fu esposto apparisce chiaro che gli studiosi non ri-

---

und das Massenaufreten von *Callithamnion seirospermum* Griff. im Aegäischen Meere (Hedwigia 1889, Heft 3, p. 147).

(1) G. B. De Toni, *Flora Algologica della Venezia, parte quarta: Le Mizoficee* (Atti del R. Istituto Veneto, serie VII). Venezia 1892

(2) G. Istvanffi, *Sur l'habitat de Cystoclonium purpurascens dans la Mer Adriatique* (Notarisia VI, n. 26, p. 1305). Venezia 1891.

(3) F. Hauck, loc. cit.

(4) A. Piccone, *Noterelle ficologiche I-III* (Notarisia IV, p. 664-671). Venezia 1889.

(5) G. Arcangeli, *La Laminaria digitata L. nel Mediterraneo* (Proc. Verb. Soc. Tosc. di Sc. nat. VII, 1890, p. 178-180).

(6) E. Bornet, *Note sur l'Ectocarpus (Pylaiella) fulvescens Thur.* (Revue génér. de Botan. Tome I, pl. D. Paris 1889.

(7) A. Piccone, *Nuove alghe del viaggio di circumnavigazione della « Vettor Pisani »* (Memorie della R. Accademia dei Lincei, serie IV, vol. VI, p. 9-63). Roma 1889.

(8) A. Piccone, *Alghe della Cirenaica* (Annuario del R. Ist. botanico di Roma, red. da R. Pirotta, vol. V, fasc. 2, p. 45-52). Roma 1892.



masero inoperosi, ma fecero tesoro dei materiali anche scarsi pur di accrescere la conoscenza della ficologia mediterranea, sia in riguardo alla distribuzione geografica o batimetrica delle diverse forme, sia in riguardo a specie da aggiungersi a quelle già conosciute.

« Il presente puggillo, tutto che il numero delle specie in esso enumerate sia relativamente esiguo, contribuirà a far un po' meglio conoscere la flora algologica della costa africana, tanto più che tra dette specie una è in particolar modo interessante, il *Rhodochorton Rothii* (Turt.) Naeg., essendo rarissima nel Mediterraneo <sup>(1)</sup> ed altre non sono meno importanti perchè nuove per la costiera d'Africa bagnata dal Mediterraneo come ad esempio la *Liagora ceranoides* Lamour., la *Wildemanian laciniata* (Lightf.), il *Callithamnion scopulorum* Ag. ecc.

## FLORIDEAE <sup>(1)</sup>.

### Helminthocladiaceae J. Ag.

« 1. *Liagora ceranoides* Lamour. *Polip. fléx.*, p. 239; J. Ag. *Sp.* II, p. 426; Zanard. *Icon. phyc. adriat.* III, p. 89, t. CII, f. 1-3; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 272; *Liagora viscida* var. *ceranoides* Hauck *Meresalgen*, p. 65; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 99.

« Rara sulla spiaggia, Tripoli. Questa specie è nuova per il litorale africano.

### Rhodomelaceae (Harv.) F. Schmitz.

« 2. *Polysiphonia sertularioides* (Grat.) J. Ag. *Sp.* II, p. 969; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 395; Hauck *Meeresalgen*, p. 219; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 133; *Ceramium sertularioides* Grat. *Ceram.* fig. IV in *Append. Diss. Obs. sur la Const. l'été de 1806*.

« Sopra gli scogli e rigettata sulla spiaggia, Tripoli.

« 3. *Polysiphonia elongata* (Huds.) Harv. in Hook. *Br. Flora*, p. 333; J. Ag. *Sp.* II, p. 1004; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 416; Hauck *Meeresalgen*, p. 227; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 136; *Conferva elongata* Huds. *Fl. Angl.* p. 599.

« Come la specie precedente, Tripoli.

### Ceramiaceae (Rchb.) F. Schmitz.

« 4. *Griffithsia Schousboei* Mont. *Otia hispan.*, p. 11, *Expl. de l'Algérie*, p. 143; J. Ag. *Sp.* II, p. 78; Zanard. *Icon. phyc. adriat.* I, p. 83,

<sup>(1)</sup> G. B. De Toni e D. Levi, *Phycotheca italica* n. 3. Venezia 1886.

<sup>(2)</sup> Nella disposizione delle Floridee ho adottato il sistema proposto nel 1889 dal ch. F. Schmitz.

t. XX, A; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 82; Hauck *Meeresalgen*, p. 92; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 38; *Griffithsia imbricata* Schousboe *mscr.*

« Sui piccoli ciottoli calcarei, non comune, Tripoli.

« 5. *Callithamnion scopulorum* Ag. *Sp.* II, p. 166; J. Ag. *Sp.* II, p. 47; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 62; Hauck *Meeresalgen*, p. 79; *Callithamnion roseum tenue* Lyngb. *Hydrophyt. Dan.*, p. 126, t. 89.

« Raro sulla spiaggia, Tripoli. Questa specie è nuova per il litorale africano.

« 6. *Antithamnion Plumula* (Ellis) Thur. in Le Jol. *Alg. mar. Cherb.*, p. 112; De Toni e Levi *Frammenti algologici* I-II in *Notarisia* 1887, p. 296, Hauck *Meeresalgen*, p. 72; *Conferva Plumula* Ellis *Phil. Trans.* 57, p. 426; t. 18; *Callithamnion Plumula* Ag. *Sp.* II, p. 150; Mont. *Expl. de l'Algérie*, p. 147; J. Ag. *Sp.* II, p. 29; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 78; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 46.

« Come la specie precedente, Tripoli. È specie frequente nel Mediterraneo; per la costa africana era già nota come raccolta ad Algeri da Roussel e Deshayes secondo l'affermazione del Montagne.

« 7. *Ceramium rubrum* (Huds.) Ag. *Syn.*, p. 60, *Sp.* II, p. 146; J. Ag. *Sp.* II, p. 127; Mont. *Expl. de l'Algérie*, p. 145; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, 113; Hauck *Meeresalgen*, p. 108; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 34; *Conferva rubra* Huds. *Fl. Angl.* p. 600; Dillw. *Conf.* t. 34.

« Raro tra le alghe reiette sulla spiaggia, Tripoli.

« 8. *Ceramium ciliatum* (Ellis) Ducl. *Ess.*, p. 64; J. Ag. *Sp.* II, p. 133; Mont. *Expl. de l'Algérie*, p. 146; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 117; Hauck *Meeresalgen*, p. 110; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 34; *Conferva ciliata* Ellis *Phil. Trans.* 57, p. 425, t. 18, f. h H; Dillw. *Conf.* t. 53.

« A poca profondità, raro sulla spiaggia, Tripoli.

« 9. *Rhodochorton Rothii* (Turt.) Naeg. *Ceram.* p. 355, Hauck *Meeresalgen*, p. 68 f. 23; *Conferva Rothii* Engl. *Bot.* t. 1702; *Callithamnion Rothii* Lyngb., J. Ag. *Sp.* II, p. 17, III, p. 13; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 44, *Phycotheca italica*, n. 3.

« Sopra i ciottoli, raro, Tripoli. Ho confrontato gli scarsi esemplaretti di questa curiosa ceramiacea con altri esistenti nel mio erbario e ho dovuto convincermi che corrispondono perfettamente con la specie alla quale li ho riferiti. È una specie che per la sua minutezza è probabilmente sfuggita finora alle ricerche di molti esploratori.

### Corallinaceae Harv.

« 10. *Jania corniculata* (L.) Lamour. *Polyp. flex.*, p. 274; Mont. *Expl. de l'Algérie*, p. 132; Aresch. in J. Ag. *Sp.* II, p. 558; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 461; Hauck *Meeresalgen*, p. 279; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 164; *Corallina corniculata* L. *Syst. nat.* ed. XII, vol. I, p. 1305.

« Sulla spiaggia, reietta dalle onde, non comune, Tripoli. Per le coste africane fu già segnalata nell'Algeria dal Montagne. Più frequente è la *Jania rubens* (L.) Lamour. Cfr. De Toni e Levi *Pugillo Alg. tripol.* I, n. 18.

### Bangiaceae Berth.

« 11. *Bangia fusco-purpurea* (Dillw.) Lyngb. *Hydrophyt. Dan.* p. 83 t. 24, C; Mont. *Expl. de l'Algérie*, p. 157; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 471; Hauck *Meeresalgen*, p. 22; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 169; *Conserva fusco-purpurea* Dillw. *Conf.* t. 92.

« Sopra i sassi, Tripoli.

« 12. *Erythrotrichia carnea* (Dillw.) J. Ag. *Till Algernes System.* VI, p. 15; *Conserva carnea* Dillw. *Conf.* t. 84; *Conserva ceramicola* Lyngb. *Hydrophyt. Dan.*, p. 144, t. 48, D; *Bangia ceramicola* Chauv. in Harv. *Phyc. Brit.*, t. 317; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 473; Hauck *Meeresalgen*, p. 22; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 169.

« Sopra frammenti di *Cystoseira*, Tripoli. È specie per la prima volta rinvenuta lungo la costa africana bagnata dal Mediterraneo.

« 13. *Wildemaniana? laciniata* (Lightf.), *Porphyra laciniata* Ag. *Syst.* p. 190; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 469 ex parte; Hauck *Meeresalgen*, p. 26 ex parte; *Porphyra mubilicalis* L. a. *laciniata* J. Ag. *Till Algernes System.* VI, p. 67; *Ulva laciniata* Lightf. *Fl. Scot.*, p. 974, t. XXXIII.

« Sulla spiaggia, Tripoli. Possiedo un solo esemplare di questa specie rarissima nel Mediterraneo, dove all'incontro abbonda la *Porphyra leucosticta* Thur. La *Wildemaniana? laciniata* (Lightf.) secondo il Falkenberg sarebbe stata trovata anche nel golfo di Napoli; è specie comune nell'Oceano Atlantico.

### PHAEOPHYCEAE (1).

#### Cystoseiraceae Kuetz.

« 14. *Cystoseira Hoppii* Ag. *Sp.*, p. 59; Mont. *Expl. de l'Algér.* p. 16; Valiante *Cystos.* p. 16, t. VII; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* II, p. 32; *Cystoseira Hoppii* Ag. f. *vesiculis magnis numerosis* Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 26; *Cystoseira barbata* var. *Hoppii* J. Ag. *Sp.* I, p. 223.

« Raramente sulla spiaggia, Tripoli.

« 15. *Cystoseira crinita* (Desf.) Duby *Bot. Gall.* p. 936; J. Ag. *Sp.* I, p. 223; Valiante *Cystos.* p. 18, t. VIII; Mont. *Expl. de l'Algérie*, p. 12, t. 3; Hauck *Meeresalgen*, p. 296; Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 32; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* II, p. 36; *Fucus crinitus* Desf. *Fl. Atlant.* II, p. 425.

« Non comune, a poca profondità, Tripoli.

(1) Nella disposizione delle Feoficee seguo lo schema da me pubblicato l'anno scorso (*Systematische Uebersicht* etc. in *Flora* 1891, Heft 2).

### Dictyotaceae (Lamour.) Zanard.

« 16. *Dictyota Fasciola* (Roth) Lamour. in Desv. *Journ. Bot.* II (1809), p. 41; J. Ag. *Sp.* I, p. 89; Ardiss. *Phyc. Medit.* I, p. 480; Hauck *Meeresalgen*, p. 306; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* I, p. 172; *Fucus Fasciola* Roth *Catalecta bot.* I, p. 146, t. 7, f. 1, II, p. 160.

« Fra numerose alghe nel porto, rara sulla spiaggia, Tripoli.

### Encoeliaceae (Kuetz.) Kjellm.

« 17. *Asperococcus bullosus* Lamour. *Ess.*, p. 62, t. VI, f. 5; J. Ag. *Sp.* I, p. 77; Zanard. *Icon. phyc. adriat.* I, p. 103, t. XXV; Born. et Thur. *Ét. phyc.* p. 16, t. VI; Hauck *Meeresalgen*, p. 338; Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 134; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* II, p. 103.

« Come la specie precedente, Tripoli.

« 18. *Hydroclathrus sinuosus* (Roth) Zanard. *Icon. phyc. adriat.* I, p. 109; Hauck *Meeresalgen*, p. 393; Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 123; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* II, p. 94; *Ulva sinuosa* Roth *Catalecta bot.* III, p. 327, t. 12, f. a.; *Colpomenia sinuosa* Derb. et Sol. *Physiol. Alg.*, p. 11, t. 22, f. 18-20.

« Non comune, rigettato sulla spiaggia, Tripoli.

« 19. *Scytosiphon lomentarius* (Lyngb.) J. Ag. *Sp.* I, p. 126; Hauck *Meeresalgen*, p. 396; Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 117; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* II, p. 95; *Chorda lomentaria* Lyngb. *Hydrophyt. Dan.* p. 74, t. 18; Mont. *Expl. de l'Algérie*, p. 34.

« Galleggiante nella rada, Tripoli.

### Sphacelariaceae (Decne) Kuetz.

« 20. *Stypocaulon scoparium* (L.) Kuetz. *Phyc.*, p. 293, t. 18, II; *Sphacelaria scoparia* Lyngb. *Hydrophyt. Dan.* p. 104, t. 31; Mont. *Expl. de l'Algérie* p. 39; Hauck *Meeresalgen*, p. 347; Ardiss. *Phyc. Med.* II, p. 85; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* II, p. 71; *Conserva scoparia* L. *Sp. plant.* p. 1635.

« Sugli scogli, a poca profondità, Tripoli.

### Ectocarpaceae (Ag.) Kuetz.

« 21. *Ectocarpus arctus* Kuetz. *Phyc. gener.* p. 289, *Sp.* p. 449; Hauck *Meeresalgen*, p. 328; Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 71; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* II, p. 55; *Corticularia arcta* Kuetz. *Tabulae phycol.* vol. V, t. 80, f. 1.

« Come la specie precedente, Tripoli.

## CHLOROPHYCEAE.

### **Ulvaceae** (Lamour.) Rabenh.

“ 22. **Enteromorpha compressa** (L.) Grev. *Alg. brit.*, p. 180 excl. var., t. VIII; J. Ag. *Till Algernes System.* VI, p. 137; Hauck *Meeresalgen*, p. 428; De Toni *Sylloge Algar.* I, p. 126; *Ulva compressa* L. *Fl. Suec.* n. 1155; *Ulva Enteromorpha* var. *compressa* Le Jol. *List. Alg. Cherb.*, p. 44; Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 198 ex parte.

“ Comunissima sugli scogli alla spiaggia, Tripoli.

### **Cladophoraceae** (Hass.) Wittr. em.

“ 23. **Chastomorpha aerea** (Dillw.) Kuetz. *Sp.* p. 379, *Tab. Phyc.* III, t. 59, f. 1; Hauck *Meeresalgen*, p. 438; Ardiss. *Phyc. Medit.* II, p. 215; De Toni e Levi *Fl. Alg. Ven.* III, p. 144; De Toni *Sylloge Algar.* I, p. 272; *Conferva aerea* Dillw. *Brit. Conf.* t. 80; Harv. *Phyc. Brit.* t. 99, B.

“ Come la precedente, reietta sulla spiaggia tra matasse d'alge, Tripoli.”

## PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia la dolorosa notizia della morte del Socio nazionale ENRICO BETTI, mancato ai vivi in Soiana l'11 agosto corr.; apparteneva il defunto Socio all'Accademia sino dal 31 gennaio 1875.

## CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia della Crusca di Firenze; il R. Istituto orientale di Napoli; la R. Società zoologica di Amsterdam; la Società filosofica di Cambridge; la Società geologica di Manchester: la Società degli antiquari di Londra; la Società di Scienze naturali di Emden; la Società degl'ingegneri civili di Parigi; il Museo di Geologia pratica di Londra; l'Università di Berkeley in California; l'Osservatorio di s. Fernando.

P. B.





# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

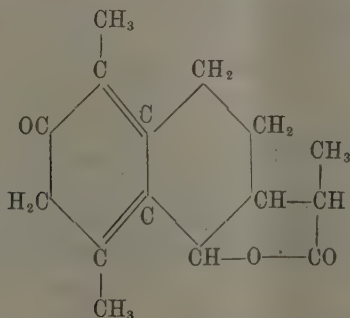
*pervenute all'Accademia prima del 4 settembre 1892.*

**Chimica.** — *Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico.*

Nota di S. CANNIZZARO e di PIETRO GUCCI.

« Lo studio dell'acido santonoso <sup>(1)</sup> fatto da uno di noi, ha dimostrato che la santonina è il lattone dell'acido santoninico e questo un derivato della esaidrodimetilnaftalina con due metili in posizione *para* e contenente un CO cetonico, un ossidrilc alcoolico o fenico ed una catena laterale, residuo dell'acido propionico.

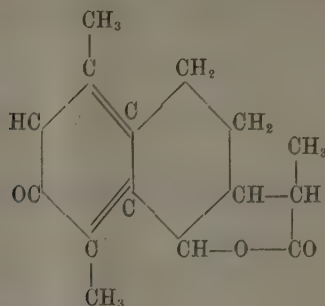
« Lo studio fatto dall'altro di noi e dal Grassi sui derivati della santoninossima e del santoninidrazone <sup>(2)</sup> ha confermato la suddetta costituzione della santonina ed avendo meglio stabilito la posizione relativa nei due anelli del nucleo naftalico, del CO cetonico e della catena laterale in rapporto ai due metili e fissato definitivamente la posizione *para* dei metili stessi, ha condotto a rappresentare la santonina colla seguente formula di struttura



<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. ital. t. XIII, 1883.

<sup>(2)</sup> P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. ital. t. XXII, vol. I, 1892.

« Ora però, per mettere questa formula in accordo coi fatti che esporremo, noi vi scriviamo il CO nel posto adiacente secondo lo schema

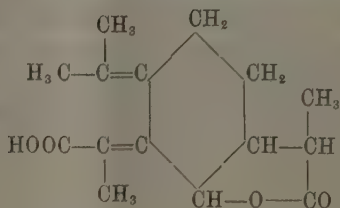


senza che, per questo, vengano minimamente turbate le considerazioni già fatte dal Gucci e dal Grassi nella Memoria pubblicata da loro <sup>(1)</sup>.

« I risultati che pubblichiamo in questa Nota, ottenuti dallo studio dei derivati dell'acido fotosantonico, danno nuovi argomenti in favore di tale formula.

« Il dott. Villavecchia ha dimostrato <sup>(2)</sup> che l'acido fotosantonico dissecato a 100° contiene il gruppo lattonico come la santonina e che si forma da questa per la fissazione degli elementi dell'acqua sotto l'azione della luce, aprendosi uno degli anelli del nucleo naftalico nel punto del CO cetonico.

« Adottando per la santonina la formula sopra indicata, l'acido fotosantonico seccato a 100° deve essere dunque rappresentato così:



salvo la disposizione dei doppi legami su cui per ora non ci possiamo pronunciare.

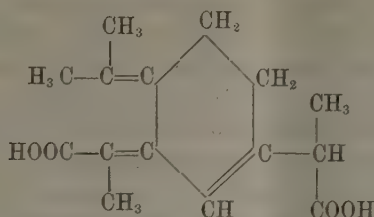
« Lo stesso Villavecchia ha già ottenuto per l'azione dell'acido cloridrico sull'acido fotosantonico l'acido deidrofotosantonico <sup>(3)</sup>, acido bibasico la cui

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. ital. XXII, vol. I, 1892.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei 1885, p. 722.

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. Lincei 1885, p. 724.

costituzione, in rapporto alla sopra indicata formula dell'acido fotosantonico, deve ora esprimersi nel modo seguente:



« Noi abbiamo ripreso lo studio di questo acido e confrontando, innanzi tutto, l'azione dell'acido cloridrico sull'acido fotosantonico, con quella dell'acido cloridrico stesso sui due isomeri iposantonina ed isoipo-santonina<sup>(1)</sup>, anche essi lattoni, abbiamo visto che procede egualmente formandosi due acidi isomeri, uno attivo sulla luce polarizzata che chiamiamo *acido deidrofotosantonico attivo* ed uno inattivo che chiamiamo *acido deidrofotosantonico inattivo*.

« La composizione di questi due acidi corrisponde con quella trovata dal Villavecchia per l'acido deidrofotosantonico da lui descritto, acido che doveva essere la miscela dei due, come si può rilevare dai punti di fusione e dal potere rotatorio specifico.

« L'azione dunque dell'acido cloridrico, anche sull'acido fotosantonico si localizza al gruppo lattonico. Abbiamo riscontrato la formazione di un etere clorurato intermedio instabilissimo che svolge acido cloridrico anche alla temperatura ordinaria, e questo si forma di preferenza quando si fa agire l'acido cloridrico lentamente sulla soluzione alcoolica di acido fotosantonico ben raffreddata. Però di questo etere non ci siamo occupati ed abbiamo preparato gli acidi deidrofotosantonici col processo già descritto dal Villavecchia operando come segue.

« Gr. 25 di acido fotosantonico venivano disciolti nell'alcool a 90° e vi si faceva passare una corrente di acido cloridrico gassoso fino a rifiuto, mantenendo il tutto freddo. Poi si scaldava presso all'ebollizione e si distillava l'alcool nel vuoto. Il residuo oleoso, che era la miscela degli eteri dei due acidi deidrofotosantonici, veniva lavato a freddo con soluzione di carbonato sodico diluito e quindi estratto con etere. L'estratto eterico, dopo averne distillato l'etere, veniva saponificato bollendolo per più ore con soda alcoolica assai concentrata, quindi, sostituito l'alcool con acqua, veniva trattato con acido cloridrico in eccesso col quale si precipitava una sostanza gialla, molle che in breve diveniva cristallina.

« Tale sostanza veniva fatta cristallizzare un paio di volte nell'etere

<sup>(1)</sup> P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. ital. t. XXII, vol. I, 1882, p. 23.

per privarla completamente della materia resinosa che la rendeva gialla e quindi sottoposta a ripetute ed accurate cristallizzazioni frazionate nell'etere, mediante le quali si giunge a fare cristallizzare prima l'acido attivo.

« Abbiamo ripetutamente osservato che anche coll'acido fotosantonico si verifica ciò che fu già osservato da uno di noi e dal Grassi nella preparazione degli acidi biidro-santinici <sup>(1)</sup>, cioè che più si spinge l'azione dell'acido cloridrico, meno acido attivo si ottiene; di più che l'acido attivo, già separato, quando si sottoponga nuovamente all'azione dell'acido cloridrico, e in special modo se si agevoli l'azione di questo col riscaldamento, si trasforma completamente nell'inattivo; cosicchè facendo agire l'acido cloridrico sulla soluzione alcoolica bollente di acido fotosantonico per più ore, si ottiene esclusivamente acido deidrofotosantonico inattivo.

« L'acido deidrofotosantonico attivo si presenta in grossi prismi aggruppati; fonde a 138,5-139° ed ha un potere rotatorio specifico espresso da  $[\alpha]_D = + 48,31$ .

« L'acido inattivo si presenta in romboedri e fonde a 134,5-135,5°.

« Ambedue sono solubilissimi nell'etere e nell'alcool e discretamente solubili nell'acqua bollente da cui, per raffreddamento, si separano cristallizzati in aghi bianchi opachi.

« Tanto l'uno, quanto l'altro di questi acidi, scaldati molto al disopra del loro punto di fusione, si consolidano, raffreddando, in una sostanza vetrosa che col tempo prende l'aspetto porcellanico. Essa fonde a 133,5-34,5° ed è inattiva sulla luce polarizzata: cristallizza nell'alcool acquoso in mammelloncini durissimi che fondono alla stessa temperatura; mentre dalle soluzioni eteree non si è potuto ottenere fin'ora cristallizzata. La stessa sostanza si ottiene distillando i detti acidi nel vuoto. La distillazione avviene fra 290-300° (term. nel bagno).

« È acido bibasico: l'analisi dell'acido libero e quella dei sali di bario e di argento ci hanno condotto alla formula  $C_{15}H_{20}O_4$ . Pare dunque che si tratti di una terza modificazione dell'acido deidrofotosantonico.

« Non facciamo per ora alcuna ipotesi sulla causa di tali isomerie, aspettando che altri studi ci forniscano dati sufficienti per fare fondate supposizioni sulla disposizione e sul collegamento degli atomi, tanto nella molecola della santonina, quanto in quella dei suoi numerosi derivati.

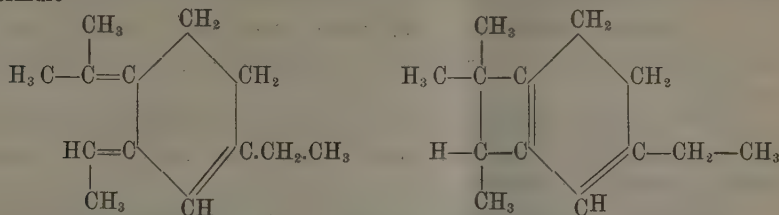
« Tutti e tre questi acidi, quando vengono distillati colla barite, danno, si può dire, in quantità teorica lo stesso idrocarburo. Esso distilla quasi totalmente a 225°, ed ha la composizione elementare e la densità del vapore corrispondenti alla formula  $C_{13}H_{20} = C_{15}H_{20}O_4 - 2CO_2$ .

« Per ogni porzione di 5 gr. di acido si è sempre ottenuto da gr. 3,12 a gr. 3,16 di idrocarburo secco (teor. per  $C_{15}H_{20}O_4 - 2CO_2 =$  gr. 3,32).

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. it. t. XXII, vol. I, 1892, p. 28.



« Ora, partendo dalla formula dell'acido deidrofotosantonico, la struttura di questo idrocarburo verrebbe rappresentata, o dall'una, o dall'altra di queste formule



« Anche riguardo a questo composto non abbiamo per ora argomenti da fissare la posizione dei doppi legami; peraltro facciamo osservare di non essere riusciti fin'ora ad addizionarvi bromo.

*Ossidazione dell'idrocarburo  $C_{13}H_{20}$  e degli acidi deidrofotosantonici.*

« L'idrocarburo e ciascuna delle tre modificazioni dell'acido deidrofotosantonico forniscono per ossidazione un identico prodotto.

« L'ossidazione fu fatta come appresso:

« Gr. 5, sia dell'idrocarburo, sia di ciascuno dei tre acidi deidrofotosantonici, venivano disciolti a bagnomaria in circa 200 c.c. di acido acetico ordinario (al 66 %) a cui si mischiava un poco di acido solforico concentrato. A questo miscuglio, tenuto sempre a bagnomaria, si aggiungeva a poco per volta bicromato potassico soppesto ed acido solforico. Il bicromato veniva facilmente ridotto e si aveva manifesto svolgimento di anidride carbonica.

« Il migliore risultato si ebbe aggiungendo in tutto da 70 a 80 grammi di bicromato e da 120 a 150 grammi di acido solforico.

« Cessato lo sviluppo dell'acido carbonico, ciò che richiedeva una giornata, veniva distillato l'acido acetico a pressione ridotta ed il residuo ripreso con circa  $\frac{1}{2}$  litro di acqua calda. Per raffreddamento cristallizzava alla superficie del liquido il prodotto di ossidazione in pagliette lucenti e scolorate. Si estraeva con etere e l'estratto etereo si distillava fino a secco dopo averlo liberato dall'acido cromico, che sempre asportava, lavandolo con soluzione di anidride solforosa, o di bisolfito di sodio. Restava un residuo bianco cristallino che fatto cristallizzare un paio di volte nell'acqua, formava aghi lunghi parecchi centimetri per lo più appiattiti, bianchissimi col punto di fusione costante a 205-206°.

« Il rendimento coll'ossidazione dell'idrocarburo oscillava fra il 50 e il 55 per cento; con quella di ciascuno dei tre acidi oscillava fra il 27 e il 31 per cento.

« Questo prodotto è un acido monobasico la cui composizione centesimale corrisponde alla formula  $C_{11}H_{10}O_4$ , come abbiamo potuto dedurre dai

dati concordantissimi con questa formula ricavati dalle analisi elementari eseguite sull'acido libero, sull'etere etilico e sui sali di bario e di argento. L'etere etilico si presenta in prismi bianchi che fondono a 105-106°.

« Scoprire la costituzione di tale acido era per noi di capitale importanza, e perciò abbiamo sopra di esso rivolto maggiormente la nostra attenzione.

« Non reagisce coll'anidride acetica, neanche in presenza di acetato di soda e neppure coll'idrossilamina e colla fenilidrazina. Anche il suo etere etilico si comporta egualmente.

« Scaldato in tubi chiusi a 180-190° con acido jodidrico rinforzato con jodio e fosforo rosso, somma due atomi d'idrogeno formando, col rendimento del 50 %, un composto bianco polverulento col punto di fusione costante a 236-236,5°. Però questo composto ossidato, sia col miscuglio cromatico, sia col permanganato potassico, ridà quantitativamente l'acido da cui deriva.

« Distillato a secco colla barite dà, verso 350°, benzina con piccole quantità di prodotti che bollono a temperature inferiori e superiori a 81°.

« Scaldato cogli idrati di potassio e di sodio, verso 200° si scinde nettamente in acetone ed acido isoftalico.

« L'esperienze venivano fatte nel modo seguente:

« S'introducevano in una storta 2 grammi di acido e vi si aggiungeva una quantità di soluzione satura di potassa o di soda, tripla di quella necessaria per saturare l'acido stesso e si portava il tutto a secco scaldando a bagno d'olio verso 180°-185°. Poi si univa la storta con un collettore che tenevamo raffreddato con miscuglio di neve e sale e, sostituito al bagno ad olio uno di piombo e stagno, s'innalzava lentamente la temperatura oltre 200°. Si vedeva distillare un liquido che formava delle strie liquide lungo il collo della storta con minutissime gocce oleose. Quando la temperatura del bagno segnava circa 270°, l'operazione era finita.

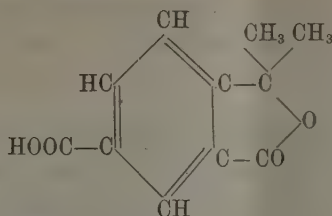
« Si è riconosciuto l'acetone nel distillato per il suo odore, per il punto d'ebollizione a 57-59° dopo averlo distillato sul carbonato potassico secco, per la proprietà di combinarsi col bisolfito sodico con forte svolgimento di calore formando una massa cristallina e, infine, per aver dato coll'aldeide ortonitrobenzoica e soda diluitissima l'indaco azzurro (1).

« L'acido isoftalico si è dimostrato esaminando tutti i suoi caratteri, dopo averlo precipitato con acido cloridrico dalla soluzione del sale sodico e fatto cristallizzare nell'acqua. Ne abbiamo fatto anche l'etere metilico e si è trovato che fondava esattamente a 65-66° e possedeva tutti gli altri caratteri dell'isofalato di metile. Era nella quantità calcolata.

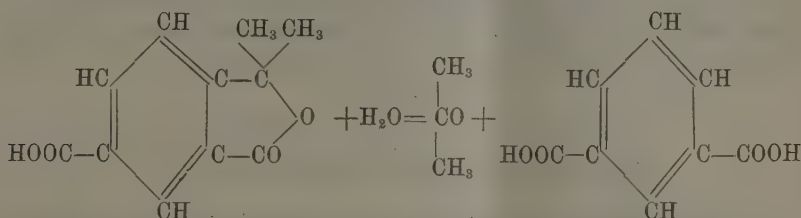
« La scissione in acetone ed acido isoftalico ci fa assegnare all'acido

(1) Penzoldt, Fr. 24, 149.

in parola la formula di una dimetilftalide carbossilica, o *acido dimetil-ftalid-carbonico* espressa dallo schema seguente :



e la sua scissione si potrà rappresentare analogamente a quella dell'acido o fenilftalidcarbonico studiato da W. Hemilian <sup>(1)</sup>, cioè



« La costituzione di quest'acido derivato dalla ossidazione dell'idrocarburo proveniente dagli acidi deidrofotosantonici e da quella degli acidi deidrofotosantonici stessi, conferma la costituzione sopra attribuita all'acido deidrofotosantonico e perciò anche quella attribuita all'acido fotosantonico ed alla santonina.

« Partendo dalla santonina, il Gucci ed il Grassi, tolto l'ossigeno cetonico e disidrogenato l'anello del nucleo naftalico contenente i due metili <sup>(2)</sup>, per reazioni successive <sup>(3)</sup> eliminarono l'altro anello contenente la catena propionica e giunsero al para-dimetil-benzolo.

« Noi invece, essendo stato aperto l'anello contenente i due metili ed il CO cetonico, siamo giunti per reazioni successive all'acido *dimetilftalid-carbonico*, all'acido isoftalico e alla benzina conservando cioè quell'anello che nelle reazioni del Gucci e del Grassi fu distrutto.

« La formazione dell'acido isoftalico dimostra la distanza rispettiva nella molecola della santonina fra il CO cetonico e il punto d'inserzione della catena propionica; perciò, se ulteriori ricerche condurranno a determinare la posizione, o del CO nell'anello metilato, o della catena propionica nell'altro anello, saranno stabilite le posizioni di entrambi questi gruppi nella molecola stessa della santonina ».

<sup>(1)</sup> Ber. XIX, p. 3068.

<sup>(2)</sup> P. Gucci, Gazz. Chim. ital. t. XIX, p. 367 e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. ital. t. XIX, p. 382.

<sup>(3)</sup> Gazz. Chim. ital. t. XXII, vol. I, 1892.

**Matematica.** — *Sulla trasformazione di Bäcklund pei sistemi tripli ortogonali pseudosferici.* Nota del Corrispondente LUIGI BIANCHI.

« Come già ho accennato alla fine della Nota precedente <sup>(1)</sup>, il teorema di permutabilità delle trasformazioni di Bäcklund, con tutte le sue conseguenze, vale non solo per le superficie pseudosferiche isolate, ma ben anche per quei sistemi tripli ortogonali che contengono una serie di superficie pseudosferiche, sia la curvatura di queste superficie una costante assoluta (*sistemi di Weingarten*) ovvero variabile colla superficie. Basterà qui che ci trattiamo sulla dimostrazione del teorema di permutabilità, riferendoci per la deduzione degli importanti corollari alla Nota antecedente.

# I.

## *Formole per la trasformazione di Bäcklund.*

« Esprimendo le coordinate Cartesiane ortogonali  $x, y, z$  di un punto mobile nello spazio in funzione dei parametri  $u, v, w$  di un sistema triplo ortogonale pseudosferico, in cui le superficie  $w = \text{cost}^o$  siano a curvatura costante  $-\frac{1}{R^2}$ , essendo  $R(w)$  funzione di  $w$  soltanto, l'elemento lineare dello spazio prende, come è noto, la forma <sup>(2)</sup>.

$$(1) \quad dx^2 + dy^2 + dz^2 = \cos^2 \omega du^2 + \sin^2 \omega dv^2 + R^2 \left( \frac{\partial \omega}{\partial w} \right)^2 dw^2.$$

« Secondo i risultati della Nota ora citata, possiamo dedurre da questo sistema  $\Sigma$ , per mezzo della trasformazione di Bäcklund, nuovi sistemi della stessa specie. Indicando perciò con  $k$  una costante arbitraria e ponendo

$$\cos \sigma = \frac{k}{R},$$

si determini la funzione  $\omega'$  di  $u, v, w$  dal sistema illimitatamente integrabile

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial \omega'}{\partial u} + \frac{\partial \omega}{\partial v} = \frac{\sin \omega' \cos \omega + \sin \sigma \cos \omega' \sin \omega}{k} \\ \frac{\partial \omega'}{\partial v} + \frac{\partial \omega}{\partial u} = -\frac{\cos \omega' \sin \omega + \sin \sigma \sin \omega' \cos \omega}{k} \\ \sin \sigma \frac{\partial \omega'}{\partial w} + \frac{\partial \omega}{\partial w} + k \frac{\cos \omega'}{\cos \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial u \partial w} + k \frac{\sin \omega'}{\sin \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial v \partial w} = 0, \end{cases}$$

(1) Questi Rendiconti 3 luglio 1892.

(2) Vedi la mia Nota nei Rendiconti dell'Accademia 3 gennaio 1886.

che ammette una soluzione  $\omega'$ , contenente (oltre  $k$ ) una costante arbitraria; il sistema derivato  $\Sigma'$  risulterà allora definito dalle formole

$$(3) \quad \begin{cases} \tilde{x}' = x + k (\cos \omega' X_1 + \sin \omega' X_2) \\ y' = y + k (\cos \omega' Y_1 + \sin \omega' Y_2) \\ \tilde{z}' = z + k (\cos \omega' Z_1 + \sin \omega' Z_2), \end{cases}$$

in cui  $(X_1, Y_1, Z_1)$ ,  $(X_2, Y_2, Z_2)$ ,  $(X_3, Y_3, Z_3)$  denotano i coseni di direzione delle rispettive normali alle superficie  $u, v, w$  del sistema  $\Sigma$ . Diremo che il sistema  $\Sigma'$  è derivato da  $\Sigma$  per mezzo di una trasformazione di Bäcklund  $B_k$ . Indicando coll'accento le quantità che per  $\Sigma'$  sono le analoghe di  $X_1, X_2, X_3$  importa osservare le formole:

$$(4) \quad \begin{cases} X'_1 = (\cos \omega' \cos \omega - \sin \sigma \sin \omega' \sin \omega) X_1 + (\sin \omega' \cos \omega + \sin \sigma \cos \omega' \sin \omega) X_2 + \cos \sigma \sin \omega X_3 \\ X'_2 = (\cos \omega' \sin \omega + \sin \sigma \sin \omega' \cos \omega) X_1 + (\sin \omega' \sin \omega - \sin \sigma \cos \omega' \cos \omega) X_2 - \cos \sigma \cos \omega X_3 \\ X'_3 = -\cos \sigma \sin \omega' X_1 + \cos \sigma \cos \omega' X_2 - \sin \sigma X_3 \end{cases}$$

che sussistono colle analoghe in  $Y, Z$ . Dalle (3) risulta inoltre

$$(5) \quad dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 = \cos^2 \omega' du^2 + \sin^2 \omega' dv^2 + R^2 \left( \frac{\partial \omega'}{\partial w} \right)^2 dw^2.$$

## II.

### *Teorema di permutabilità.*

« Se  $\Sigma', \Sigma''$  sono due sistemi tripli ortogonali pseudosferici legati al medesimo sistema  $\Sigma$  da due trasformazioni di Bäcklund  $B_k, B_{k'}$  a costanti  $k, k'$  diverse, esiste un quarto sistema pseudosferico  $\Sigma'''$  legato rispettivamente a  $\Sigma', \Sigma''$  da trasformazioni di Bäcklund  $B_{k'}, B_k$  colle costanti invertite  $k', k$ .

« Per dimostrarlo scriviamo le formole del § precedente applicate ai due sistemi derivati  $\Sigma', \Sigma''$ , ponendo

$$\cos \sigma = \frac{k}{R}, \quad \cos \sigma' = \frac{k'}{R};$$

avremo così

$$(6) \quad \begin{cases} x' = x + R \cos \sigma (\cos \omega' X_1 + \sin \omega' X_2) \\ x'' = x + R \cos \sigma' (\cos \omega'' X_1 + \sin \omega'' X_2) \end{cases}$$

colle analoghe per  $y, z$ , ove tra  $(\omega', \omega)$ ,  $(\omega'', \omega)$  sussistono le rispettive relazioni:

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{\partial \omega'}{\partial u} + \frac{\partial \omega}{\partial v} = \frac{\sin \omega' \cos \omega + \sin \sigma \cos \omega' \sin \omega}{R \cos \sigma} \\ \frac{\partial \omega'}{\partial v} + \frac{\partial \omega}{\partial u} = -\frac{\cos \omega' \sin \omega + \sin \sigma \sin \omega' \cos \omega}{R \cos \sigma} \\ \sin \sigma \frac{\partial \omega'}{\partial w} + \frac{\partial \omega}{\partial w} + R \cos \sigma \frac{\cos \omega'}{\cos \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial u \partial w} + R \cos \sigma' \frac{\sin \omega'}{\sin \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial v \partial w} = 0 \end{cases}$$



$$(8) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \omega''}{\partial u} + \frac{\partial \omega}{\partial v} &= \frac{\text{sen} \omega'' \cos \omega + \text{sen} \sigma' \cos \omega'' \text{sen} \omega}{R \cos \sigma'} \\ \frac{\partial \omega''}{\partial v} + \frac{\partial \omega}{\partial u} &= - \frac{\cos \omega'' \text{sen} \omega + \text{sen} \sigma' \text{sen} \omega'' \cos \omega}{R \cos \sigma'} \\ \text{sen} \sigma' \frac{\partial \omega''}{\partial \omega} + \frac{\partial \omega}{\partial \omega} + R \cos \sigma' \frac{\cos \omega''}{\cos \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial u \partial v} + R \cos \sigma' \frac{\text{sen} \omega''}{\text{sen} \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial v \partial \omega} &= 0. \end{aligned} \right.$$

« Se il quarto sistema  $\Sigma'''$  esiste effettivamente, come viene asserito dal teorema, indicando con tre apici le quantità ad esso relative, dovranno insieme sussistere le equazioni

$$\left\{ \begin{aligned} x''' &= x' + R \cos \sigma' (\cos \omega''' X'_1 + \text{sen} \omega''' X'_2) \\ x''' &= x'' + R \cos \sigma (\cos \omega''' X''_1 + \text{sen} \omega''' X''_2) \end{aligned} \right.$$

colle analoghe in  $y, z$ . Se in queste per  $X'_1, X'_2$  sostituiamo i valori (4) e per  $X''_1, X''_2$  le espressioni analoghe, dal paragone dei due valori di  $x'''$  deduciamo le due equazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} \cos \omega' [\cos \sigma + \cos \sigma' \cos (\omega''' - \omega)] + \cos \sigma' \text{sen} \sigma \text{sen} \omega' \text{sen} (\omega''' - \omega) &= \\ = \cos \omega'' [\cos \sigma' + \cos \sigma \cos (\omega''' - \omega)] + \cos \sigma \text{sen} \sigma' \text{sen} \omega'' \text{sen} (\omega''' - \omega) \\ \text{sen} \omega' [\cos \sigma + \cos \sigma' \cos (\omega''' - \omega)] - \cos \sigma' \text{sen} \sigma \cos \omega' \text{sen} (\omega''' - \omega) &= \\ = \text{sen} \omega'' [\cos \sigma' + \cos \sigma \cos (\omega''' - \omega)] - \cos \sigma \text{sen} \sigma' \cos \omega'' \text{sen} (\omega''' - \omega) \end{aligned} \right.$$

« Moltiplicando queste una prima volta rispettivamente per  $\cos \omega'$ ,  $\text{sen} \omega'$ , una seconda volta per  $\cos \omega''$ ,  $\text{sen} \omega''$  ed ogni volta sommando, indi risolvendo rapporto a  $\text{sen} (\omega''' - \omega)$ ,  $\cos (\omega''' - \omega)$ , otteniamo le due formole della precedente Nota

$$(8) \left\{ \begin{aligned} \text{sen} (\omega''' - \omega) &= \frac{(\text{sen} \sigma - \text{sen} \sigma') \text{sen} (\omega'' - \omega')}{\cos \sigma \cos \sigma' \cos (\omega'' - \omega') + \text{sen} \sigma \text{sen} \sigma' - 1} \\ \cos (\omega''' - \omega) &= \frac{\cos \sigma \cos \sigma' + (\text{sen} \sigma \text{sen} \sigma' - 1) \cos (\omega'' - \omega')}{\cos \sigma \cos \sigma' \cos (\omega'' - \omega') + \text{sen} \sigma \text{sen} \sigma' - 1}, \end{aligned} \right.$$

alle quali possiamo nuovamente sostituire l'equazione equivalente

$$(8^*) \quad \text{tang} \left( \frac{\omega''' - \omega}{2} \right) = \frac{\cos \left( \frac{\sigma + \sigma'}{2} \right)}{\text{sen} \left( \frac{\sigma - \sigma'}{2} \right)} \text{tang} \left( \frac{\omega' - \omega''}{2} \right).$$

« Poichè adunque, se il 4° sistema  $\Sigma'''$  esiste, esso è determinato da quest'ultima equazione, resterà soltanto a verificare su questa equazione le proprietà asserite nel teorema (1).

(1) Le equazioni (8) (8\*) coincidono perfettamente colle analoghe della Nota precedente. Se osserviamo che quattro superficie pseudosferiche corrispondenti nei quattro sistemi  $\Sigma, \Sigma', \Sigma'', \Sigma'''$  debbono trovarsi appunto nelle relazioni enunciate dal teorema di permutabilità (ibid., § II), vediamo *a priori* la ragione di questo fatto. Partendo da questa osservazione, si potrebbero senz'altro scrivere le (8) (8\*).

### III.

#### Verifica.

« Possiamo conseguire lo scopo proposto in due modi diversi, cioè direttamente ovvero appoggiandoci ai risultati della Nota precedente.

« Nel primo modo dobbiamo dimostrare che la funzione  $\omega'''$  definita dalle (8) (8\*) è legata ad  $\omega'$  dalle equazioni differenziali

$$(\alpha) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \omega'''}{\partial u} + \frac{\partial \omega'}{\partial v} &= \frac{\text{sen } \omega''' \cos \omega' + \text{sen } \sigma' \cos \omega''' \text{sen } \omega'}{R \cos \sigma'} \\ \frac{\partial \omega'''}{\partial v} + \frac{\partial \omega'}{\partial u} &= - \frac{\cos \omega''' \text{sen } \omega' + \text{sen } \sigma' \text{sen } \omega''' \cos \omega'}{R \cos \sigma'} \\ \text{sen } \sigma' \frac{\partial \omega'''}{\partial w} + \frac{\partial \omega'}{\partial w} + R \cos \sigma' \frac{\cos \omega'''}{\cos \omega'} \frac{\partial^2 \omega'}{\partial u \partial w} + R \cos \sigma' \frac{\text{sen } \omega'''}{\text{sen } \omega'} \frac{\partial^2 \omega'}{\partial v \partial w} &= 0 \end{aligned} \right.$$

e ad  $\omega''$  dalle equazioni analoghe :

$$(\beta) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \omega'''}{\partial u} + \frac{\partial \omega''}{\partial v} &= \frac{\text{sen } \omega''' \cos \omega'' + \text{sen } \sigma \cos \omega''' \text{sen } \omega''}{R \cos \sigma} \\ \frac{\partial \omega'''}{\partial v} + \frac{\partial \omega''}{\partial u} &= - \frac{\cos \omega''' \text{sen } \omega'' + \text{sen } \sigma \text{sen } \omega''' \cos \omega''}{R \cos \sigma} \\ \text{sen } \sigma \frac{\partial \omega'''}{\partial w} + \frac{\partial \omega''}{\partial w} + R \cos \sigma \frac{\cos \omega'''}{\cos \omega''} \frac{\partial^2 \omega''}{\partial u \partial w} + R \cos \sigma \frac{\text{sen } \omega'''}{\text{sen } \omega''} \frac{\partial^2 \omega''}{\partial v \partial w} &= 0. \end{aligned} \right.$$

« Ora derivando la (8\*) successivamente rapporto a  $u, v, w$  osservando le (8) (7) (7<sup>a</sup>), nonchè le equazioni che seguono da queste ultime per derivazione, si trova facilmente che le  $(\alpha)$   $(\beta)$  sono identicamente verificate.

« In altro modo perveniamo al risultato stesso osservando che, pei teoremi della Nota precedente, la formola (8\*) fa corrispondere ad ogni terna di superficie pseudosferiche corrispondenti  $S, S', S''$  nei sistemi  $\Sigma, \Sigma', \Sigma''$  una quarta superficie pseudosferica  $S'''$  legata rispettivamente a  $S', S''$  da due trasformazioni di Bäcklund a costanti  $k', k$ .

« Per provare poi che la serie di superficie  $S'''$  appartiene ad un sistema triplo ortogonale, osserviamo che se  $P, P', P'', P'''$  sono quattro punti corrispondenti sopra  $S, S', S'', S'''$  e a  $P$  facciamo descrivere una delle curve  $C$  traiettorie ortogonali delle  $S$  nel sistema  $\Sigma$ , contemporaneamente  $P', P''$  descriveranno due curve  $C', C''$  traiettorie ortogonali delle rispettive serie  $S', S''$ . Indicando con  $C'''$  la curva descritta da  $P'''$ , basta ora osservare che i segmenti  $P'P'', P''P'''$  sono costanti e normali a  $C', C''$  per dedurne che essi sono perpendicolari in  $P'''$  alla curva  $C'''$ ; ma questi segmenti giacciono nel piano tangente a  $S'''$  in  $P'''$ , quindi le curve  $C'''$  sono traiettorie ortogonali delle superficie pseudosferiche  $S'''$ . Se in fine ricordiamo che la trasforma-

zione di Bäcklund conserva le linee di curvatura, vediamo che le curve  $C'''$  uscenti dai punti di una linea di curvatura di una  $S'''$  formano una superficie, che taglia tutte le altre superficie della serie di  $S'''$  lungo linee di curvatura e in conseguenza le  $S'''$  appartengono ad un sistema triplo ortogonale c.d.d.

#### IV.

##### *Applicazioni.*

« Precisamente come nella Nota anteriore deduciamo dal teorema di permutabilità l'importante conseguenza:

« Se di un sistema pseudosferico  $\Sigma$  conosciamo tutti i sistemi derivati di Bäcklund, per ciascuno di questi ultimi potremo determinare con soli calcoli algebrici e di derivazione tutti i nuovi sistemi derivati.

« È inutile trascrivere qui le formole da impiegarsi per questa successiva applicazione dei metodi di trasformazione dei sistemi pseudosferici; esse rimangono le stesse della Nota precedente.

« Scegliamo piuttosto un caso effettivo in cui la circostanza supposta nell'ultimo teorema si presenta realmente. Basterebbe per ciò, come nella mia Nota del gennaio 1886, considerare un sistema  $\Sigma$  le cui superficie pseudosferiche siano elicoidi del Dini aventi a comune l'asse e il profilo meridiano (trattrice) e differenti in generale fra loro pel passo, quindi per la curvatura. Limitiamoci qui a considerare il caso più semplice, in cui queste elicoidi siano tutte congruenti per rotazione attorno all'asse (sistema di Weingarten). Il corrispondente valore di  $\omega$  nella (1) è allora dato dalla equazione

$$\operatorname{tang} \frac{\omega}{2} = e^{\alpha}, \quad \alpha = \frac{u - v \operatorname{sen} \sigma}{\cos \sigma} + w \quad (\sigma \text{ costante}).$$

« Secondo i risultati della Nota precedente (§ VI), una prima applicazione della trasformazione di Bäcklund  $B_{\tau}$  conduce alla formula:

$$\operatorname{tang} \left( \frac{\omega'}{2} \right) = \frac{\cos \left( \frac{\sigma + \tau}{2} \right) \cdot e^{\alpha} - e^{\beta}}{\operatorname{sen} \left( \frac{\sigma - \tau}{2} \right)}, \quad \beta = \frac{u - v \operatorname{sen} \tau}{\cos \tau} + W,$$

dove  $W$  è una funzione di  $w$ . Per determinarla ricorriamo alle relazioni (2) che debbono legare  $\omega'$ ,  $\omega$ . Le prime due risultano identiche, mentre l'ultima dà:

$$\frac{dW}{dw} = \operatorname{tang} \sigma \cot \tau.$$

« La formola

$$\operatorname{tang} \frac{\omega'}{2} = \frac{\cos \left( \frac{\sigma + \tau}{2} \right)}{\operatorname{sen} \left( \frac{\sigma - \tau}{2} \right)} \frac{\frac{u-v \operatorname{sen} \sigma}{e \cos \sigma} + w - \frac{u-v \operatorname{sen} \tau}{e \cos \tau} + \operatorname{tang} \sigma \cot \tau w + c}{1 + e \frac{u-v \operatorname{sen} \sigma}{\cos \sigma} + \frac{u-v \operatorname{sen} \tau}{\cos \tau} + (\operatorname{tang} \sigma \cot \tau + 1) w + c}$$

determina adunque tutti i sistemi derivati per trasformazione di Bäcklund dal sistema elicoidale primitivo. L'applicazione successiva ed illimitata del metodo ai nuovi sistemi ora ottenuti richiederà soltanto calcoli algebrici e di derivazione ».

**Matematica.** — *Sulle vibrazioni luminose nei mezzi isotropi.*

Nota del Corrispondente VITO VOLTERRA.

« 1. Nel 1882 Kirchhoff (1), mediante una ingegnosa applicazione del teorema di Green, ha stabilito una formola, ormai celebre, che comprende in sè il principio di Huyghens, e la cui importanza risulta principalmente dall'applicazione fattane alla teoria della diffrazione.

« È ben noto che il processo tenuto da Kirchhoff ha la sua base nella esistenza dell'integrale di Eulero

$$\frac{f(r+at)}{r}$$

della equazione differenziale

$$(1) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = a^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$$

in cui  $f$  è una funzione arbitraria ed

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

« Nel caso delle onde cilindriche, la equazione (1) si riduce all'altra

$$(1') \quad \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = a^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)$$

della quale manca un integrale analogo a quello di Eulero, cioè un integrale avente la forma

$$(2) \quad \lambda f(r+at)$$

in cui

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

e  $\lambda$  è una funzione della sola  $r$ .

(1) *Zur Theorie der Lichtstrahlen* (Sitzb. d. Berliner Ak. v. Jahre 1882).

« Se si cercano anzi i casi nei quali l'equazione generale

$$(3) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = a^2 \sum_1^m \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}$$

ammette degli integrali aventi la forma

$$(4) \quad \lambda f(r + at)$$

in cui

$$r = \left( \sum_1^m x_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

e  $\lambda$  è funzione della sola  $r$ , si trova che essi si limitano a due soli; a quello cioè in cui  $m=1$ , ed all'altro in cui  $m=3$ ; al primo dei quali corrisponde il noto integrale di D'Alembert; al secondo quello di Eulero (1).

« Ordinariamente quindi non si stabilisce pel caso delle onde cilindriche una formula simile a quella di Kirchhoff, nè si estende questa medesima formula al caso generale della equazione (3).

« 2. L'equazione (1'), ed in generale l'equazione (3), ammettono degli integrali aventi la forma (4), quando si esclude la condizione che  $\lambda$  debba esser funzione della sola  $r$ , ma si può provare che (all'infuori dei soliti due casi in cui  $m=1$ ,  $m=3$ )  $\lambda$  risulta una funzione polidroma, o una funzione che possiede delle singolarità, oltre che nel punto  $r=0$ , anche in altri punti.

« Si consideri infatti l'equazione (1'). Essa ammette gl'integrali

$$(5) \quad \frac{\cos \frac{1}{2} \alpha}{\sqrt{r}} f(r + at), \quad \frac{\sin \frac{1}{2} \alpha}{\sqrt{r}} f(r + at)$$

essendo

$$x = r \cos \alpha, \quad y = r \sin \alpha$$

i quali sono manifestamente polidromi.

« Partendo da questi integrali è possibile procedere innanzi nel modo tenuto da Kirchhoff; ma è necessario fare una osservazione, la quale muta in modo sostanziale il risultato a cui si giunge.

« Avendo infatti presente il metodo tenuto da Kirchhoff, si ricorderà che allorchando si applica il lemma di Green ad un campo nel cui interno si trova il punto  $r=0$ , si deve escludere il punto stesso nel quale l'integrale di Eulero diviene infinito. Allorchè si applica il lemma di Green per due variabili facendo uso di una delle funzioni (5) è necessario, non solo di escludere dal campo che si considera il punto  $r=0$ , ma anche di eseguire un taglio che da questo punto vada al contorno del campo stesso in modo da

(1) Duhem, *Hydrodynamique, élasticité, acoustique*. Cours professé en 1890-91. Tome second, livre III, chap. VIII.



impedire che si possa girare attorno al punto  $r=0$  che costituisce il punto di diramazione di ognuna delle due funzioni (5).

« Si vede quindi che le formule che in tal modo si trovano, restano affette da termini che non compariscono in quella di Kirchhoff. Dunque, benchè ottenute con un uguale procedimento, le formule stesse non possono usarsi per ricavare il valore di un integrale regolare  $V$  della (1') in un punto, mediante i valori di  $V$  e delle sue derivate nei punti del contorno di un campo che racchiude il punto stesso.

« Noi non staremo ad esporre i risultati che si trovano in questo modo. giacchè procederemo per altra via per ottenere delle formule analoghe a quella di Kirchhoff nel caso delle onde cilindriche, e per stabilire quindi delle formule generali da cui queste e quella di Kirchhoff possono ricavarsi come casi particolari.

« 3. Per semplicità supponiamo nella (1')  $a=1$ , cioè di aver scelto le unità in modo che la velocità di propagazione delle onde sia eguale ad 1, il che è evidentemente sempre possibile.

« Supponendo  $V$  funzione di  $r$  e di  $t$  soltanto, potremo scrivere la (1')

$$\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V}{\partial r} \right).$$

« Consideriamo gli integrali di questa equazione aventi la forma

$$(I) \quad V_1 = \int_r^\infty f(t+u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}},$$

$$(II) \quad V_2 = \int_r^\infty f(t-u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}},$$

$$(III) \quad V_3 = \int_{-r}^r f(t+u) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}},$$

$$(IV) \quad V_4 = \int_{-r}^r f(t+u) \log \left( \frac{r^2 - u^2}{r} \right) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}}$$

i quali possono scriversi ancora

$$(I') \quad V_1 = \int_0^\infty f(t+r \cosh u) du$$

$$(II') \quad V_2 = \int_0^\infty f(t-r \cosh u) du$$

$$(III') \quad V_3 = \int_{-1}^1 f(t+r \sin u) du$$

$$(IV') \quad V_4 = \int_{-1}^1 f(t+r \sin u) \log(r \cos^2 u) du.$$

« Affinchè l'integrale (I) sia finito, supporremo che la funzione arbitraria  $f(t)$  per valori dell'argomento superiori ad un certo limite, si annulli, mentre, affinchè l'integrale (II) sia finito ammetteremo che  $f(t)$  si annulli per valori dell'argomento inferiori ad un certo limite. Gli integrali (III') e (IV') non sono altro che quelli dati da Poisson (1).

« È facile dimostrare che se  $f$  è una funzione regolare, l'integrale  $V_3$  è pure regolare, mentre gli integrali  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_4$  si conservano regolari pei valori di  $r$  diversi da zero, e si ha

$$\begin{aligned} \lim_{r=0} \left( \frac{1}{\log r} V_1 \right) &= -f(t), & \lim_{r=0} \left( r \frac{\partial V_1}{\partial r} \right) &= -f(t) \\ \lim_{r=0} \left( \frac{1}{\log r} V_2 \right) &= -f(t), & \lim_{r=0} \left( r \frac{\partial V_2}{\partial r} \right) &= -f(t) \\ \lim_{r=0} \left( \frac{1}{\log r} V_4 \right) &= \pi f(t), & \lim_{r=0} \left( r \frac{\partial V_4}{\partial r} \right) &= \pi f(t). \end{aligned}$$

« 4. Ciò premesso indichiamo succintamente la via che può seguirsi per stabilire le formole a cui alludevamo precedentemente

« Siano  $\psi(x, y, t)$ ,  $\chi(x, y, t)$  due integrali della (1') regolari entro un campo  $\sigma$  a due dimensioni limitato da un contorno  $s$ . Per il lemma di Green avremo

$$\int_s \left( \frac{\partial \psi}{\partial n} \chi - \frac{\partial \chi}{\partial n} \psi \right) ds = \int_\sigma \left( \psi \Delta^2 \chi - \chi \Delta^2 \psi \right) d\sigma = \frac{\partial}{\partial t} \int_\sigma \left( \psi \frac{\partial \chi}{\partial t} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\sigma$$

essendo  $n$  la normale ad  $s$  diretta verso l'interno di  $\sigma$ . Prendiamo  $\chi = V_1$ , in cui  $r$  denota la distanza contata da un punto  $x, y$ , fisso nell'interno di  $\sigma$ . Onde poter applicare l'equazione precedente, bisognerà escludere il punto  $x, y$  ove  $V_1$  cessa di esser regolare. Questa esclusione potrà farsi mediante un piccolo cerchio col centro nel punto stesso. Facendo decrescere indefinitamente il raggio di questo cerchio, otterremo al limite

$$2\pi \psi(x, y, t) f(t) + \int_s \left( \frac{\partial \psi}{\partial n} V_1 - \frac{\partial V_1}{\partial n} \psi \right) ds = \frac{\partial}{\partial t} \int_\sigma \left( \psi \frac{\partial V_1}{\partial t} - V_1 \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\sigma.$$

« Si supponga ora che la funzione  $\psi$  si annulli in tutti i punti del campo  $\sigma$  per valori di  $t$  inferiori ad un certo limite. Per l'ipotesi fatta circa  $f(t)$ , avremo che  $V_1$  si annullerà per valori di  $t$  superiori ad un certo limite; quindi moltiplicando l'equazione precedente per  $dt$  e integrando fra  $-\infty$  e  $\infty$ , otterremo

$$\int_{-\infty}^{\infty} 2\pi \psi(x, y, t) f(t) dt + \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_s \left( \frac{\partial \psi}{\partial n} V_1 - \frac{\partial V_1}{\partial n} \psi \right) ds = 0.$$

(1) Journal de l'École Polytechnique, XIX, Cahier.

« Poniamo

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} = \psi_1(\xi, \eta, t), \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi_2(\xi, \eta, t)$$

denotando con  $\xi, \eta$ , le coordinate dei punti del contorno  $s$ ; allora con facili trasformazioni di calcolo, la formola precedente può scriversi

$$\begin{aligned} 0 = & \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi\psi(x, y, t) f(t) dt + \\ & + \int_s ds \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dt \psi_1(\xi, \eta, t) \int_r^{\infty} f(t+u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \int_{-\infty}^{\infty} dt \psi_2(\xi, \eta, t) \int_r^{\infty} f(t+u) \frac{udu}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\}. \end{aligned}$$

« Possiamo ora stabilire la formola di trasformazione

$$\int_{-\infty}^{\infty} \lambda(t) dt \int_r^{\infty} f(t+u) u(u) du = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt \int_r^{\infty} \lambda(t-u) u(u) du.$$

« Applicandola alla equazione precedente essa diviene

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt \left[ 2\pi\psi(x, y, t) + \int_s ds \left\{ \int_r^{\infty} \psi_1(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \int_r^{\infty} \psi_2(\xi, \eta, t-u) \frac{udu}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\} \right] = 0 \end{aligned}$$

e siccome  $f(t)$  è una funzione arbitraria, così avremo

$$\begin{aligned} 2\pi\psi(x, y, t) + \int_s ds \left\{ \int_r^{\infty} \psi_1(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \int_r^{\infty} \psi_2(\xi, \eta, t-u) \frac{udu}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\} = 0 \end{aligned}$$

« Usiamo i due simboli  $\frac{\partial}{\partial n}$  e  $\frac{\partial}{\partial n}$  per rappresentare le derivate rispetto ad  $n$  di una funzione di  $\xi, \eta, r$  prese supponendo rispettivamente  $r$  costante e  $\xi, \eta$  costanti. Cioè

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial n} + \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial n} \\ \frac{\partial}{\partial n} &= \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial n} \end{aligned}$$

« Allora la formula precedente si potrà scrivere

$$(A) \quad 2\pi \psi(x, y, t) = \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \int_r \psi(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \int_r \psi(\xi, \eta, t+u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\}.$$

« È evidente la analogia che passa fra questa formula e quella di Kirchhoff, ponendo mente all'integrale (I) da cui siamo partiti, il quale corrisponde alla linea luminosa, come quello di Eulero corrisponde al centro luminoso.

« Invece di far uso dell'integrale (I), possiamo impiegare l'integrale (II). Supponendo ora che la funzione  $\psi(x, y, t)$  per valori di  $t$  superiori ad un certo limite si annulli, otteniamo la formula

$$(B) \quad 2\pi \psi(x, y, t) = \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \int_r \psi(\xi, \eta, t+u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \int_r \psi(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\}.$$

« Partiamo dall'integrale (III) lasciando da parte le ipotesi fatte precedentemente riguardo ai valori di  $\psi(x, y, t)$  per valori di  $t$  inferiori o superiori a certi limiti.

« Avremo allora

$$(C) \quad 0 = \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t+u) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} \right\}.$$

« Finalmente partiamo dall'integrale (IV), pure tralasciando le ipotesi circa ai valori di  $\psi$  per  $t$  superiore o inferiore a certi limiti. Si troverà

$$(D) \quad 2\pi^2 \psi(x, y, t) = \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \left( \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t-u) \log \left( \frac{r^2 - u^2}{r} \right) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \left( \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t+u) \log \left( \frac{r^2 - u^2}{r} \right) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} \right) \right\}.$$

« 5. Abbiamo così ottenuto quattro formule diverse; per vederne chiaramente il significato, immaginiamo che  $t$  rappresenti una terza coordinata,

per modo che  $\psi(x, y, t)$  possa considerarsi come una funzione dei punti di uno spazio a tre dimensioni riferito al sistema di assi cartesiani  $x, y, t$ .

« Supponendo  $s$  costituita da una sola linea, immaginiamo un cilindro avente per direttrice questa linea e le cui generatrici siano parallele all'asse  $t$ . Si prenda un punto  $x, y, t$  nell'interno di questo cilindro e si conduca per esso un piano parallelo al piano  $xy$ . Quindi su ogni generatrice, al di sopra e al di sotto di questo piano, si tagliano due segmenti uguali alla distanza del punto  $x, y, t$  dalla generatrice stessa.

« Gli estremi di questi segmenti costituiranno due linee  $L_1, L_2$ , le quali divideranno il cilindro in tre parti distinte. La formola (D) dà il valore di  $\psi(x, y, t)$  espresso mediante i valori di  $\psi$  e di  $\frac{\partial \psi}{\partial n}$  nei punti del cilindro compresi fra le due curve  $L_1, L_2$ , mentre ciascuna delle formole (A), (B) dà il valore di  $\psi(x, y, t)$  espresso mediante i valori di  $\psi$  e di  $\frac{\partial \psi}{\partial n}$  in una delle due altre regioni in cui il cilindro è stato diviso.

« Finalmente la formola (C) stabilisce una relazione che è la estensione di quella ben nota

$$\int_s \frac{\partial V}{\partial n} ds = 0,$$

a cui soddisfano le derivate normali lungo un contorno  $s$ , di una funzione armonica  $V$  regolare entro lo spazio racchiuso da  $s$ .

« Quando si supponga che le vibrazioni siano armoniche le formole (C) e (D) conducono a delle formole date da Weber <sup>(1)</sup>, le quali hanno rispetto alle (C) e (D) stesse la medesima relazione che una ben nota formola di Helmholtz <sup>(2)</sup> ha con quella di Kirchhoff.

« 6. Esponiamo ora in poche parole la estensione alla equazione generale (3). È necessario distinguere due casi, secondochè  $m$  è dispari o pari.

« Nel primo caso posto  $m = 2p + 1$ , abbiamo che

$$W = \sum_{h=0}^p (-2)^{h-1} \frac{(2p-h-1)!}{(p-h)!(h-1)!} \frac{f^{(h-1)}(p \pm t)}{r^{2p-h}}$$

in cui  $f$  è una funzione arbitraria e

$$f', f'', \dots f^{(p-1)}$$

ne sono le derivate, è un integrale della equazione differenziale (3).

(1) *Mathematische Annalen*. Bd. I.

(2) *Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden*. — *Wiss. Abhandlungen* Bd. I.



« Applicando ora il procedimento di Kirchhoff si giunge a stabilire il teorema seguente:

« Sia  $\psi(x_1 \dots x_m t)$  un integrale regolare della (3) ed  $S_m$  un campo a  $m$  dimensioni limitato dal contorno  $S_{m-1}$  e che racchiude il punto  $x_1 x_2 \dots x_m$ . Poniamo

$$\psi_h = \frac{\partial^h \psi}{\partial t^h}$$

e chiamiamo  $\xi_1, \xi_2 \dots \xi_m$  le coordinate dei punti del contorno  $S_{m-1}$ ,  $n$  la sua normale. Avremo allora se  $m = 2p + 1$ ,

$$(E) \quad (4\pi)^p \psi(x_1 \dots x_m, t) = \int_{S_{2p}} \sum_h 2^{h-1} \frac{(2p-h-1)!}{(p-h)! h!} \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \left[ \psi_{h-1} \frac{(\xi_1 \dots \xi_m, t-r)}{r^{2p-h}} \right] - \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{\psi_{h-1}(\xi_1 \dots \xi_m, t-r)}{r^{2p-h}} \right] \right\} dS_{2p}.$$

« I due simboli di derivazione rispetto alla  $n$  hanno l'analogo significato che avevano nelle formule precedenti, cioè

$$\frac{\partial}{\partial n} = \sum_1^m \frac{\partial}{\partial \xi_h} \frac{\partial \xi_h}{\partial n}, \quad \frac{\partial}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial n}.$$

« Nel caso di  $m$  pari la formula precedente non è evidentemente applicabile. Stabiliremo ora delle formule le quali valgono tanto se  $m$  è pari, quanto se è dispari.

« A tal fine prenderemo gli integrali

$$(I_a) \quad W_1 = \frac{1}{r^{m-2}} \int_r^\infty f^{(m-2)}(t+u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du$$

$$(II_a) \quad W_2 = \frac{1}{r^{m-2}} \int_r^\infty f^{(m-2)}(t-u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du$$

$$(III_a) \quad W_3 = \frac{1}{r^{m-2}} \int_{-r}^r f(t+u) (r^2 - u^2)^{\frac{m-3}{2}} du$$

della equazione (3) in cui  $f$  denota una funzione arbitraria. Soltanto ammetteremo, affinchè il primo integrale sia finito, che  $f$  si annulli per valori di  $t$  superiori ad un certo limite, e perchè il secondo integrale sia finito, supporremo che  $f$  si annulli per valori di  $t$  inferiori ad un certo limite.

« Applicando ora un metodo analogo a quello seguito nel § 4 si giunge al teorema seguente:

« Restando le stesse le condizioni poste nel teorema precedente, solo non facendo più l'ipotesi che  $m$  sia dispari, si ha

$$(A_a) \quad 2\pi^{\frac{1}{2}m} \frac{\Gamma(m-1)}{\Gamma(\frac{1}{2}m)} \psi(x_1 \dots x_m, t) = \\ = \int_{S_{m-1}} dS_{m-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{r^{m-2}} \int_r^\infty \psi_{m-2}(\xi_1, \dots, \xi_m, t-u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du \right] - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{r^{m-2}} \int_r^\infty \psi'_{m-2}(\xi_1, \dots, \xi_m, t-u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du \right] \right\}$$

$$(B_a) \quad 2\pi^{\frac{1}{2}m} \frac{\Gamma(m-1)}{\Gamma(\frac{1}{2}m)} \psi(x_1 \dots x_m, t) = \\ = \int_{S_{m-1}} dS_{m-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{r^{m-2}} \int_r^\infty \psi'_{m-2}(\xi_1, \dots, \xi_m, t+u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du \right] - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{r^{m-2}} \int_r^\infty \psi_{m-2}(\xi_1, \dots, \xi_m, t+u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du \right] \right\}$$

$$(C_a) \quad 0 = \int_{S_{m-1}} dS_{m-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{r^{m-2}} \int_{-r}^r \psi(\xi_1, \dots, \xi_m, t-u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du \right] - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{1}{r^{m-2}} \int_{-r}^r \psi(\xi_1, \dots, \xi_m, t+u) (u^2 - r^2)^{\frac{m-3}{2}} du \right] \right\}$$

nella prima delle quali si suppone che  $\psi$  si annulli per valori di  $t$  inferiori ad un certo limite, e nella seconda si suppone invece che  $\psi$  si annulli per valori di  $t$  superiori ad un certo limite. La formula (A<sub>a</sub>) si riduce alla (E) nel caso di  $m$  dispari; soltanto è da osservare che nello stabilire la (E) non si è fatta alcuna ipotesi circa ai valori di  $\psi$  per valori di  $t$  inferiori ad un certo limite.

« 7. Nel caso di  $m$  pari, la equazione (3) ammette anche un quarto integrale oltre (I<sub>a</sub>), (II<sub>a</sub>), (III<sub>a</sub>) da cui può ricavarsi una formula analoga alla (D).

Denotiamo col simbolo  $\mathcal{P}$  la operazione  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ . Allora questo quarto integrale potrà scriversi

$$(IV_a) \quad W_4 = \mathcal{P}^{p-1} \int_{-r}^r f(t+u) \log \left( \frac{r^2 - u^2}{r} \right) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}}.$$

« Si riconosce facilmente che

$$\lim_{r=0} \left\{ r^{3p-2} W_4 \right\} = \pi (-2)^{p-2} (p-2)! f(t)$$

$$\lim_{r=0} \left\{ r^{2p-1} \frac{\partial W_4}{\partial r} \right\} = \pi (-2)^{p-1} (p-1)! f(t)$$

ed applicando un procedimento simile a quello seguito nei §§ precedenti si giunge al seguente teorema:

« Restando le stesse le condizioni del 1° teorema del § 6, supponendo soltanto che  $m$ , invece di esser dispari sia pari ed eguale a  $2p$ , si ha

$$(D_a) \quad 2^p (-\pi)^{p+1} \psi(x_1, x_2 \dots x_{2p}, t) = \\ = \int_{\frac{\partial}{\partial n} V^{p-1}} \int_{-r}^r \psi(\xi_1, \dots, \xi_{2p}, t-u) \log\left(\frac{r^2-u^2}{r}\right) \frac{du}{\sqrt{r^2-u^2}} - \\ - \frac{\delta}{\delta n} V^{p-1} \int_{-r}^r \psi(\xi_1, \dots, \xi_{2p}, t-u) \log\left(\frac{r^2-u^2}{r}\right) \frac{du}{\sqrt{r^2-u^2}} dS_{2p-1} \text{ " .}$$

**Matematica.** — *Sulla superficie del 5° ordine dotata di cubica doppia e punto triplo.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio BATTAGLINI.

« In questa Nota, quale continuazione dell'argomento riguardante le superficie fondamentali dei connessi spaziali (1, 2), io tratto della superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo (1). Io ne ho data una costruzione nel *Giornale di Battaglini* del 1888 (2), riguardandola come superficie polare congiunta (3) rispetto ad un certo connesso piano-retta (2, 3) e ad una quadrica. Qui, partendo da una tale costruzione, mi propongo di cominciare uno studio della superficie che, come si vedrà anche dalle Note che seguiranno la presente, condurrà ad importanti proprietà della medesima.

## § I.

*Provenienza della superficie — Rette per punto triplo.  
Rappresentazione parametrica.*

« 1. Siano

$$f \equiv \sum f_{ik} x_i x_k = 0, \quad \varphi \equiv \sum g_{ik} x_i x_k = 0, \quad \psi \equiv \sum \psi_{ik} x_i x_k = 0$$

(1) Cfr. le mie Note: *Sulla superficie del 5° ordine ecc.*, questi Rend. Ann. 1890; *Di cinque sup. del 5° ordine ecc.* Ibid. Ann. 1891. *Su una sup. del 5° ordine dotata ecc.* Ibid. A proposito di quest'ultima superficie, colgo qui l'occasione per far notare come, da un punto di vista diverso da quello da me tenuto, essa venne incontrata, per la prima volta, dal Cremona nella sua classica Memoria *Sulle trasformazioni birazionali dello spazio* (Rend. Ist. Lombardo, An. 1871), trattando di un caso particolare di tali trasformazioni.

(2) Cfr. *Quistione* 85.

(3) Io ho definite e trattato delle proprietà generali di queste superficie nei Rend. della R. Acc. di Napoli, An. 1887.

le equazioni di tre quadriche non di uno stesso fascio. Se si forma il fascio delle prime due

$$\lambda f + \mu \varphi = 0$$

si avranno per ogni piano  $u_i$  le equazioni

$$\sigma : x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = \left| \begin{array}{ccccc} u_1 & c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ u_2 & c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ u_3 & c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \\ u_4 & c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} \end{array} \right| \quad (1)$$

ove si è messo per brevità  $c_{ik} = \lambda f_{ik} + \mu g_{ik}$  ( $ik = 12, \dots, 34$ ); e queste equazioni rappresentano nel parametro  $\lambda : \mu$  una cubica gobba *percorsa* dal punto  $x_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ), e nei parametri  $u_1 : u_2 : u_3 : u_4$  un sistema lineare  $\infty^3$  di tali cubiche, aventi a comune i punti  $A_k$  con coordinate che soddisfanno alle equazioni

$$\lambda \frac{\partial f}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (2)$$

quando per  $\lambda : \mu$  si pongono successivamente le radici  $\sigma_k$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) dell'equazione:

$$\det. |\lambda f_{ik} + \mu g_{ik}| = 0. \quad (3)$$

« Se indichiamo con  $C_{ik}$  il sub-determinante complementare dell'elemento  $c_{ik}$  in  $|c_{ik}|$ , le (1) possono essere scritte, omettendo il fattore di proporzionalità  $\sigma$ , così:

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = \sum_1^4 C_{i1} u_i : \sum_1^4 C_{i2} u_i : \sum_1^4 C_{i3} u_i : \sum_1^4 C_{i4} u_i \quad (1')$$

da cui si vede che, se sono  $\xi_i$  le coordinate di un punto fisso P, per avere punti di una superficie polare congiunta  $\Phi$ , <sup>(1)</sup>, occorre, facendo intervenire la quadrica  $\psi = 0$ , che si abbia

$$v \xi_k + \tau x_k = \sum_i C_{ik} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \quad (k = 1, \dots, 4) \quad (4)$$

« Ponendo

$$D_{rs} = C_{1r} \psi_{1s} + C_{2r} \psi_{2s} + C_{3r} \psi_{3s} + C_{4r} \psi_{4s} \quad (5)$$

le precedenti equazioni si possono scrivere così:

$$\left. \begin{aligned} v \xi_1 &= (D_{11} - \tau) x_1 + D_{12} x_2 + D_{13} x_3 + D_{14} x_4 \\ v \xi_2 &= D_{21} x_1 + (D_{22} - \tau) x_2 + D_{23} x_3 + D_{24} x_4 \\ v \xi_3 &= D_{31} x_1 + D_{32} x_2 + (D_{33} - \tau) x_3 + D_{34} x_4 \\ v \xi_4 &= D_{41} x_1 + D_{42} x_2 + D_{43} x_3 + (D_{44} - \tau) x_4 \end{aligned} \right\} \quad (4')$$

ed è chiaramente

$$D_{rs} = D_{sr}, \quad |D_{rs}| = |C_{rs}| \cdot |\psi_{rs}| = |C_{rs}|^3 |\psi_{rs}|.$$

(1) Cfr. la mia citata Memoria nei Rend. di Napoli.

« Le formule precedenti possono essere risolte rispetto alle  $x$ . Detto  $\mathcal{A}(\tau)$  il determinante dei coefficienti e  $\mathcal{A}_{rs}(\tau)$  il complemento algebrico dell'elemento sulla  $r^{ma}$  orizz. ed  $s^{ma}$  verticale, si ha:

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = \Sigma \mathcal{A}_{i1}(\tau) \cdot \xi_i : \Sigma \mathcal{A}_{i2}(\tau) \cdot \xi_i : \Sigma \mathcal{A}_{i3}(\tau) \cdot \xi_i : \Sigma \mathcal{A}_{i4}(\tau) \cdot \xi_i \dots \quad (6)$$

« 2. Queste formule permettono di fare una rappresentazione uniforme della superficie sopra un piano. Esse mostrano già questo primo fatto che per la superficie  $\Phi_p$  il punto P è triplo e che su essa giace il sistema delle cubiche sghembe rappresentate parametricamente dalle (6) e corrispondenti ciascuna ad un determinato valore del parametro  $\lambda : \mu$ .

« Queste cubiche, del resto, rispondono ad una definizione geometrica assai semplice: la cubica corrispondente al valore  $\lambda_0 : \mu_0$  del parametro  $\lambda : \mu$  è la cubica luogo dei punti allineati con P e con i propri corrispondenti nell'omografia risultante dal comporre la polarità rispetto a  $\psi = 0$  con la polarità rispetto a  $\lambda_0 f + \mu_0 g = 0$ . E da ciò segue senz'altro che tali cubiche passano tutte per i 4 punti  $A_k$ , e che quindi le rette  $PA_k \equiv a_k$  sono quattro rette della superficie uscenti dal punto triplo. Ma quest'ultima circostanza risulta anche dal ragionamento seguente, il quale fornisce ancora, con una certa rapidità, le equazioni delle 4 rette quando sono conosciute le radici della (3).

« Scriviamo per disteso i valori delle  $x$  forniti dalle (6); avremo, ponendo  $\mathfrak{D} = |\mathbf{D}_{rs}|$  e facendo  $\tau = 1$ , il che non altera nulla:

$$\begin{aligned} \sigma x_1 = \xi_1 \left\{ -1 + \sum_{i=2}^{i=4} \mathbf{D}_{ii} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}_{11}} \left( \sum_{i=2}^{i=4} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{ii}} + \mathfrak{D} \right) \right\} + \xi_2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}_{21}} \left( \mathfrak{D} - \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{33}} - \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{44}} \right) - \mathbf{D}_{12} \right\} \\ + \xi_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}_{31}} \left( \mathfrak{D} - \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{22}} - \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{44}} \right) - \mathbf{D}_{13} \right\} \\ + \xi_4 \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}_{41}} \left( \mathfrak{D} - \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{22}} - \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{33}} \right) - \mathbf{D}_{14} \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

ed espressioni analoghe per  $x_2, x_3, x_4$ . — Supponendo, per semplicità  $|\psi_{rs}| = 1$ , cosa che può sempre farsi finchè  $\psi = 0$  non degenera, ed osservando che allora è  $\mathfrak{D} = |\mathbf{C}_{rs}| = \mathfrak{C}$ , e quindi anche

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{ik}} = \sum_l \frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial \mathbf{C}_{li}} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_{li}}{\partial \mathbf{D}_{ik}} = |c_{ik}|^2 \cdot \sum c_{li} \frac{\partial \mathbf{C}_{li}}{\partial \mathbf{D}_{ik}} \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{D}}{\partial \mathbf{D}_{ik} \partial \mathbf{D}_{pq}} = \sum_{l,m} \frac{\partial^2 \mathfrak{C}}{\partial \mathbf{C}_{li} \partial \mathbf{C}_{mp}} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_{li}}{\partial \mathbf{D}_{ik}} \frac{\partial \mathbf{C}_{mp}}{\partial \mathbf{D}_{pq}} = |c_{ik}| \cdot \sum_{l,m} \text{compl.} \frac{\partial^2 |c_{ih}|}{\partial c_{li} \partial c_{mp}} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_{li}}{\partial \mathbf{D}_{ik}} \frac{\partial \mathbf{C}_{mp}}{\partial \mathbf{D}_{pq}} \end{aligned}$$



le formule precedenti mostrano che per un punto per cui  $\lambda:\mu = \sigma_k$  si ha

$$\left. \begin{aligned} \sigma x_1 &= (D_{22} + D_{33} + D_{44} - 1) \xi_1 - D_{12} \xi_2 - D_{13} \xi_3 - D_{14} \xi_4 \\ \sigma x_2 &= -D_{21} \xi_1 + (D_{11} + D_{33} + D_{44} - 1) \xi_2 - D_{23} \xi_3 - D_{24} \xi_4 \\ \sigma x_3 &= -D_{31} \xi_1 - D_{32} \xi_2 + (D_{11} + D_{22} + D_{44} - 1) \xi_3 - D_{34} \xi_4 \\ \sigma x_4 &= -D_{41} \xi_1 - D_{42} \xi_2 - D_{43} \xi_3 + (D_{11} + D_{22} + D_{33} - 1) \xi_4 \end{aligned} \right\}; \quad (8)$$

e quindi se, dopo aver diviso per  $\mu^3$ , si pone

$$h_{ii}^{(\frac{\lambda}{\mu})} = \frac{1}{\mu^3} (D_{ii} + D_{mm} + D_{nn}) \xi_i - D_{il} \xi_l - D_{im} \xi_m - D_{in} \xi_n \quad (i, l, m, n = 1, 2, 3, 4)$$

$$\frac{1}{\mu^3} = \theta,$$

nella ipotesi che sia  $\lambda:\mu = \sigma_k$ , le formule (8) possono essere messe nella forma

$$x_i = h_{ii}^{(\sigma_k)} - \theta \xi_i \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (9)$$

dalla quale si vede che esse rappresentano una retta pel punto  $\xi_i$ : la retta  $a_k$ . Per  $k = 1, \dots, 4$  si hanno così le equazioni di tutte le 4 rette  $a_k$ .

« 3. Se nelle (4') si mantengono ferme le  $x_i$  e si suppongono variabili le  $\xi_i$  si avrà il luogo dei punti le cui superficie polari congiunte passano per  $\xi_i$ . Nella ipotesi dunque che al posto delle  $x_i$  si pongono le  $\xi_i$ , e viceversa, le (4') rappresentano nelle  $x_i$  il cono  $C_r$  tangente nel punto triplo della superficie (1'); e questo, vista la sua rappresentazione parametrica, è evidentemente razionale. D'altronde che sia razionale lo si vede anche da che, in grazia delle (1'), esso proietta da  $\xi_i$  la cubica sghemba la cui rappresentazione parametrica è

$$x_k = \sum_{i=1}^{i=4} C_{ik} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_i} \quad (k = 1, \dots, 4) \quad (10)$$

« Questa cubica non è sulla superficie: noi la diremo  $Q^3$ ; essa è definita geometricamente dalla proprietà di essere il luogo dei trasformati del punto triplo per mezzo delle omografie  $\Omega_{\lambda, \mu}$  risultanti dal comporre la polarità rispetto a  $\psi = 0$  con le polarità rispetto a  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ . Sulla superficie giace, invece, il luogo dei trasformati di P nelle inverse delle omografie  $\Omega_{\lambda, \mu}$ : esso è la retta dei punti  $\gamma_i$  per cui

$$\frac{\partial \psi}{\partial \gamma_i} = \frac{\partial}{\partial \xi_i} (\lambda f + \mu \varphi) \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (11)$$

e si può anche definire come la polare, rispetto a  $\psi = 0$ , della coniugata del punto P rispetto al fascio  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ . Noi la diremo  $b$ , mentre diremo  $c$  la generatrice doppia del cono  $C_r$ ; e ci sarà utile

(1) Cf. la mia cit. Memoria.

di osservare che passando da punto a punto nello spazio la retta  $b$  della superficie polare congiunta e quella doppia  $c$  del cono polare congiunto descrivono due complessi tetraedrali  $\Omega_b, \Omega_c$  polari l'uno dell'altro rispetto a  $\psi = 0$ .

« Infatti,  $c$  è appoggiata in due punti alla cubica  $Q^3$ ; perciò essa contiene i poli  $P_1, P_2$  di uno stesso piano  $\pi$  rispetto a due delle superficie  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ , ed è quindi una retta del complesso  $\Omega_c$ , generato <sup>(1)</sup> dalle polari dei punti dello spazio rispetto al fascio  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ . Ma da ciò segue allora che  $b$  è nel complesso  $\Omega_b$  polare di  $\Omega_c$  rispetto a  $\psi = 0$ . In generale però è ad osservarsi, ciò che del resto è evidente, che  $b$  e  $c$  non sono rette polari fra loro.

## § II.

*Sestica fissa sulla superficie. — Intervento di nuove rette.  
Curva doppia.*

« 4. Se si formano le equazioni

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} (\lambda f + \mu \varphi) \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (12)$$

delle omografie del sistema  $\Omega_{\lambda, \mu}$  e si pone

$$c_{ik} - \sigma \psi_{ik} = \mathbf{i}_k \quad (13)$$

pei valori di  $\sigma$  radici dell'equazione biquadratica

$$\det. |\mathbf{i}_k| = 0 \quad (14)$$

i punti

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = (p_2 \ q_3 \ r_4) : (p_3 \ q_4 \ r_1) : (p_4 \ q_1 \ r_2) : (p_1 \ q_2 \ r_3)$$

ove  $p, q, r$  sono tre dei numeri  $1, \dots, 4$ , soddisfanno, indipendentemente dalle  $\xi_i$  alle equazioni (4'). Ma tali punti al variare del parametro  $\lambda : \mu$  descrivono la curva nodale (jacobiana) della rete  $(\mathfrak{R}) = \lambda f + \mu \varphi + r\psi = 0$ ; dunque si può dire che dovunque sia scelto il polo  $P$  la sua superficie polare congiunta  $\Phi_P$  passa per una curva fissa  $N^6$  del sesto ordine, la quale è nel medesimo tempo il luogo dei vertici dei coni della rete  $(\mathfrak{R})$  ed il luogo dei punti uniti delle omografie  $\Omega_{\lambda, \mu}$  <sup>(2)</sup>.

« 5. La  $N^6$  ha altre proprietà conosciute: i piani polari di un suo

<sup>(1)</sup> Il complesso delle polari dei punti dello spazio rispetto ad un fascio di quadriche è il complesso che si ottiene dal congiungere le diverse coppie di punti corrispondenti, o dal trovare le intersezioni delle diverse coppie di piani corrispondenti nell'omografia risultante dal comporre le polarità rispetto a due delle quadriche del fascio (Cfr. Reye, *Geometrie de Position*, t. II).

<sup>(2)</sup> Questi punti sono pure uniti per le omografie che risultano dalla composizione delle polarità rispetto a due quadriche qualunque della rete  $(\mathfrak{R})$ .

punto qualunque, rispetto alle quadriche di  $(\mathfrak{R})$  formano fascio attorno ad una sua trisecante; e per ogni punto di  $N^6$  passano perciò tre di tali trisecanti <sup>(1)</sup>. Inoltre, poichè se una retta  $m$  si appoggia ad una trisecante di  $N^6$  la polare del punto di appoggio rispetto a  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ , incontra  $N^6$ , ne segue che  $m$  incontra tante trisecanti quanti sono i punti comuni ad  $N^6$  ed alla quadrica polare dei punti di  $m$ , meno, ben inteso, i 4 punti  $A_k$ . E quindi la rigata  $R^8$  luogo delle trisecanti di  $N^6$  è dell'8° ordine e possiede  $N^6$  per curva tripla. Questa  $R^8$  è del resto contenuta in una infinità di complessi tetraedrali, in quelli cioè che sono generati dalle  $\Omega_{\lambda, \mu}$ .

« 6. Finchè la rete  $(\mathfrak{R})$  è generale, niuna delle omografie  $\Omega_{\lambda, \mu}$  è assiale; ma se per posizioni speciali della  $\psi = 0$  rispetto a  $\lambda f + \mu \varphi = 0$  qualcuna lo fosse e possedesse  $k = 1, 2$  assi di punti uniti, e quindi anche  $k$  assi di piani uniti, allora dalla  $N^6$  si staccerebbero gli assi di punti uniti riducendosi tal curva ad una  $N^{6-k}$ , e le sue trisecanti si ridurrebbero a delle  $(3 - k)$  secanti della  $N^{6-k}$ . Possiamo noi dunque concludere che per degenerazione della sestica  $N^6$  la superficie assume altre rette: queste però sono allora comuni alle superficie polari congiunte di tutti i punti dello spazio. La degenerazione di  $N^6$  è conseguenza dell'esservi o non un valore del parametro  $\lambda:\mu$  in virtù del quale una radice della equazione (14), oltre ad annullare il determinante  $|i_k|$  annulli anche i suoi minori del 3° ordine senza annullare quelli del 2° ordine: quest'ultima circostanza farebbe degenerare la superficie.

« 7. Riserbandoci di fare altrove una classifica delle superficie  $\Phi_P$  dal punto di vista della situazione delle rette di cui si è ora parlato, di quelle di cui si è parlato nel § I, e delle altre rette che la superficie possiede, trattiamo della curva doppia. L'esistenza di questa è subito messa in rilievo dal fatto che, essendo il cono  $C_P$  il luogo dei punti  $P_i$  le cui superficie  $\Phi_{P_i}$  passano per  $P$ , la generatrice doppia  $c$  del cono  $C_P$  è il luogo dei punti le cui superficie polari congiunte passano per  $P$  con due falde. Siccome un punto arbitrario  $P$  dello spazio sta in  $\infty^1$  rette  $c$ , cioè sulle generatrici del cono quadrico  $(P)$  del complesso  $\Omega_c$ , la superficie  $\Phi_P$  passerà con due falde per tutti i punti  $P_i$ ,  $P$  compreso, pei cui coni  $C_{P_i}$  sono  $\overline{P_i P}$  le generatrici doppie. Una tal curva, giacendo sopra un cono quadrico, e non avendo oltre del vertice di questo in comune che un sol punto con ogni generatrice di esso, è una cubica gobba. Noi concludiamo dunque che la superficie  $\Phi_P$  ha una curva doppia del 3° ordine che passa pel punto triplo e sta sul cono del complesso tetraedrale  $\Omega_c$  che ha il vertice nel punto  $P$ . Noi diremo  $\varphi^3$  una tal curva doppia: essa degenera in una retta per  $P$  se  $P$  è su  $R^8$

<sup>(1)</sup> Cfr. Reye, Op. cit.

ed in una conica, o in tre rette se  $P$  è su  $N^e$ . In questo secondo caso degenera però anche la superficie. Vedremo in una Nota, che farà seguito alla presente, come costruire con facilità la curva doppia e come scriverne con rapidità le equazioni ».

**Chimica.** — *Sopra alcuni derivati delle fenilendiammine* <sup>(1)</sup>.  
Nota di PIETRO GUCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Fino dal 1887 ho descritto la *solfocarbonilfenilendiammina* <sup>(2)</sup> corrispondente alla formula  $C_6H_4(NH)_2CS$ , fino allora sconosciuta, che ottenni con ottimo rendimento facendo reagire in tubo chiuso a  $150^\circ$  il solfuro di carbonio sulla *m*-fenilendiammina.

« Ho voluto studiare ora l'azione del solfuro di carbonio anche sull'*orto*- e sulla *p*-fenilendiammina, collo scopo di preparare direttamente le altre due solfocarbonilfenilendiammine o fenilensolfouree che vogliano chiamarsi.

*Solfocarbonil-orto-fenilendiammina o o-fenilensolfourea.*

« Questo composto fu già ottenuto dal Lellmann <sup>(3)</sup> per via indiretta, partendo dal cloridrato di *o*-fenilendiammina e solfocianato di ammonio e decomponendo poi col calore il solfocianato di fenilendiammina con essi preparato. Richiese poi decolorazione con carbone animale e ripetute cristallizzazioni nell'alcool acquoso.

« Fu ottenuto anche dal Billeter e Steiner <sup>(4)</sup> insieme ad altre sostanze nella reazione del cloruro di tionile sopra la *o*-fenilendiammina.

« Io ho potuto preparare tale composto allo stato di chimica purezza, direttamente e con un rendimento, si può dire, teorico, adottando il processo sopra accennato con cui ottenni il composto corrispondente della *m*-fenilendiammina.

« Introdussi in un tubo di vetro gr. 3 di *o*-fenilendiammina di recente preparata (p. eboll.  $251-252^\circ$ : p. fus.  $102-103^\circ$ ), la sciolsi in un poco di alcool assoluto e vi aggiunsi circa gr. 2,5 di solfuro di carbonio (calcol. gr. 2,13). Chiusi il tubo alla lampada e scaldai nell'acqua bollente.

« Dalla miscela liquida, in capo a due ore, cominciò a separarsi il composto formando al fondo del tubo una massa cristallina semitrasparente e scolorata.

« Non avvertii separazione di composti intermedi come nel caso della fenilendiammina-*meta* <sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico di Roma.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital. XVII, p. 523 (1887).

<sup>(3)</sup> Ann. 221, p. 9.

<sup>(4)</sup> Ber. 20, 231.

<sup>(5)</sup> Gazz. chim. ital. loco cit.

« Dopo sei ore, non vedendo più aumentare la massa cristallina, sospesi il riscaldamento e rammollii l'affilatura del tubo. Uscì con forza l'idrogeno solforato. La reazione era finita e difatti nel tubo, richiuso e nuovamente scaldato per più ore, non si accumulò più idrogeno solforato. Allora estrassi il prodotto, lo macinai sotto dell'alcool ordinario e lo raccolsi su filtro, aspirando colla pompa; poi l'asciugai fra carta e lo seccai a 100°. Pesava gr. 3,7 (quant. calcol. gr. 4, 1).

« Il composto così preparato, a 292-294° si rammollisce prendendo una colorazione giallo-rossastra e fonde a 296-297° formando un liquido dello stesso colore che, però, raffreddando, si rapprende subito in massa cristallina appena giallastra.

« La fenilensolfurea del Lellmann fonde a 290° e quella preparata da Billeter e Steiner a 298° e ambedue con decomposizione.

« Fuso rapidamente non imbrunisce come fa la fenilensolfurea del Lellmann (1), ma dà un liquido perfettamente scolorato che col raffreddamento si consolida subito in massa cristallina bianchissima, la quale poi fonde alla stessa temperatura della sostanza non precedentemente fusa.

« All'analisi fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,1647 di sost. dettero c.c. 26,25 di azoto misurato a t 10° e B749,7 corr.

II. gr. 0,2094 di sost. bruciati col metodo di Carrius dettero gr. 0,3249 di BaSO<sub>4</sub>.

« Dai quali dati deducendo la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata per la formula C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH)<sub>2</sub>CS si ha:

|                  | calcolato    | trovato |
|------------------|--------------|---------|
| C <sub>7</sub> % | 56,00        | —       |
| H <sub>6</sub> " | 4,00         | —       |
| N <sub>2</sub> " | 18,66        | 18,79   |
| S "              | 21,33        | 21,31   |
|                  | <hr/> 100,00 |         |

« Il peso molecolare cercato col metodo di Beckmann corrisponde colla detta formula; infatti

| concentrazione<br>(solv. alcool assol.) | innalzam. termom. | Coefficiente<br>d'innalzamento |
|-----------------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1,547                                   | 0,123             | 0,0795                         |

Peso molecolare per C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH)<sub>2</sub>CS.

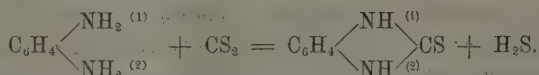
| calcolato | trovato |
|-----------|---------|
| 150       | 145     |

(1) Ann. 221, p. 10.



« Cristallizzato nell'alcool, si presenta in tavole quadrate iridescenti e affatto scolorate.

« La sua formazione dalla *o*-fenilendiammina e solfuro di carbonio può rappresentarsi colla seguente equazione:



*Solfocarbonil-para-fenilendiammina o p-fenilensolfourea.*

« Anche questo composto fu ottenuto per la prima volta dal Lellmann (1), però molto impuro ed insieme alla tiocarbanilide ed alla difenilparafenilenditiourea decomponendo col calore fra 200-250° la difenilparafenilenditiourea che preparava facendo reagire l'essenza di senapa colla *p*-fenilendiammina. I numeri che ne furono ricavati dall'analisi elementare differiscono assai da quelli calcolati per la formula  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\text{CS}$  (il C di 0,85 % in più), e il Lellmann stesso attribuisce la causa delle materie estranee all'alta temperatura a cui il composto stesso si forma e alla sua insolubilità in tutti i solventi per cui non può esser depurato.

« Lo descrive come una sostanza bruniccia che fonde a 270-271°. Aggiunge però che colla sublimazione arrivò ad ottenerlo bianco e col p. fus. a 279°; ma, decomponendosi la più gran parte di esso, non potè raccoglierne una quantità sufficiente per l'analisi.

« Io sono riuscito col mio metodo sopra descritto ad ottenere anche questa solfocarbonilfenilendiammina, o fenilensolfourea direttamente, pura e con buonissimo rendimento.

« Condussi l'esperienza come ho descritto per l'altra; solo partii da gr. 2,5 di fenilendiammina ed usai come solvente una quantità maggiore d'alcool perchè la fenilendiammina-*para* vi è meno solubile anche della *orto*. La reazione avviene lentamente anche a freddo con svolgimento d'idrogeno solforato.

« La sostanza così preparata forma una polvere bianca, apparentemente amorfa, leggera, insolubile in tutti i solventi ordinari.

« Bollita per un certo tempo e a più riprese con alcool e poi raccolta su filtro e seccata a 100°, pesava gr. 3,1 (quant. calcol. gr. 3,4). Fonde a 279° come quella sublimata del Lellmann decomponendosi.

« All'analisi elementare dette i seguenti risultati:

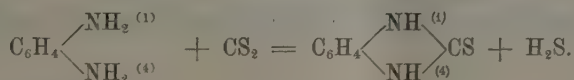
- I. gr. 0,2119 di sost. bruciati con cromato di piombo dettero gr. 0,4359 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0790 di  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. gr. 0,1531 di sost. dettero c.e. 24,5 di azoto misurati a t 10,9 e B748,7 corr.
- III. gr. 0,2071 di sost. bruciati col metodo di Carrius dettero gr. 0,3215 di  $\text{BaSO}_4$ .

(1) Ann. 221, 28-30.

« Per cui per  $C_6H_4(NH)_2CS$ .

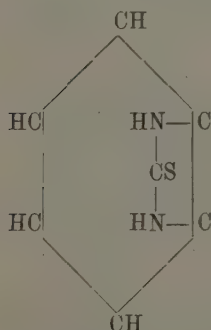
|   | calcolato           | trovato      |
|---|---------------------|--------------|
| C | 56,00 $\frac{o}{o}$ | 56,10        |
| H | 4,00                | 4,14         |
| N | 18,66               | 18,80        |
| S | 21,33               | 21,32        |
|   | <hr/> 100,00        | <hr/> 100,36 |

« La reazione può dunque rappresentarsi colla seguente equazione:

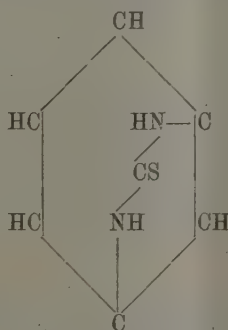


« La formazione, si può dire, diretta e quantitativa di tutte e tre le solfocarbonilfenilendiammine che avviene per la reazione del solfuro di carbonio colle fenilendiammine, com'è stato descritto, oltre offrire un modo semplice e sicuro per la preparazione di tali sostanze non lascia alcun dubbio sulla costituzione di esse.

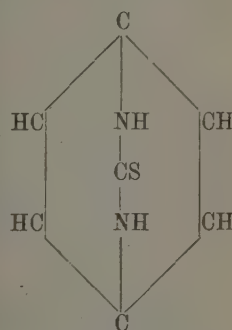
« Le solfocarbonilfenilendiammine o fenilensolfuree potranno dunque sicuramente rappresentarsi cogli schemi seguenti:



Solfocarbonil-orto-fenilendiammina o *o*-fenilensolfurea.



Solfocarbonil-meta-fenilendiammina o *m*-fenilensolfurea.



Solfocarbonil-para-fenilendiammina o *p*-fenilensolfurea.

« La facilità con cui ho potuto ottenere questi tre composti, che rispetto alla loro costituzione possono considerarsi come il prodotto del concatenamento di nuclei nelle tre posizioni *orto*, *meta* e *para*, concatenamento che si opera mediante l'azoto, mi ha fatto nascere l'idea che si potessero ottenere anche altri prodotti di simili condensazioni ed ho cominciato collo sperimentare l'azione del gliossal, sia libero, sia combinato col bisolfito di sodio. sulle fenilendiammine *meta* e *para* collo scopo di ottenere delle chinossaline isomere a quella preparata colla *o*-fenilendiammina da Hinsberg <sup>(1)</sup> e colla metilen-*o*-fenilendiammina da Merz e Ris <sup>(2)</sup>.

(1) Ann. 237, 334.

(2) Ber. 20, 1194.

« Ho ottenuto delle materie polverulente amorfe color marrone cupo, di cui quella proveniente dalla *m*-fenilendiammina dà delle soluzioni alcooliche di una tal fluorescenza da confondersi colle soluzioni alcaline di resorcinaftaleina.

« Queste materie non mi hanno finora presentato composizione costante e perciò la loro preparazione, innanzi tutto, sarà oggetto di ulteriori ricerche ».

**Chimica-fisica.** — *Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio.* Nota di F. ZECCHINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Per eseguire i calcoli che si riferiscono ad un mio lavoro di prossima pubblicazione sopra il potere rifrangente di molti composti organici ed inorganici del fosforo, determinati mediante un refrattometro totale di Pulfrich, fui costretto a calcolare le rifrazioni atomiche dei diversi elementi per la riga D e per la formula  $\frac{n-1}{d}$ . Avendo eseguito questi calcoli credo opportuno di pubblicarne i risultati, e stimo con ciò di fare cosa utile per tutti coloro che si occupano di chimica ottica e specialmente per quelli che fanno esperienze col refrattometro totale di Pulfrich.

« Per calcolare i poteri rifrangenti atomici degli elementi, mi sono attenuto al metodo usato dal Landolt nelle sue ricerche <sup>(1)</sup>. Ho seguito fedelmente il processo di calcolo da lui adottato nel suo lavoro: *Ueber die Moleculrrefraction flüssiger organischer Verbindungen*, Berlin 1882 <sup>(2)</sup>, nel quale egli, in base alle esperienze sue e di Brühl, calcolò le rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga C, ed alla formula  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ .

« Le sostanze, che ho scelto, sono quelle stesse prese in considerazione dal Landolt, ed i calcoli furono fatti nello stesso modo, salvo che io mi son servito dei poteri rifrangenti molecolari relativi alla riga D del sodio ed alla formula  $\frac{n-1}{d}$ , che ho appositamente calcolato.

« Anche la disposizione delle tabelle è identica a quella del Landolt, solo che determinai anche i valori dei poteri rifrangenti atomici del bromo e dell'iodio.

« Dalle tabelle si può comprendere facilmente il modo tenuto nel dedurre i diversi valori, solo per quello di CH<sub>2</sub> devo far notare com'esso non sia stato calcolato, prendendo semplicemente la media delle differenze fra termini omologhi successivi di ciascuna serie, ma invece ciascun membro della serie è stato combinato con tutti gli altri e si sono così avute le differenze per CH<sub>2</sub> in numero di  $\frac{1}{2} n(n-1)$  e quindi è stata presa la media. In questo

(1) Pogg. Ann. T. CXVII, pag. 353; CXXII, pag. 545; CXXIII, pag. 595.

(2) Liebig's Annalen. T. CCXIII, pag. 75, anno 1882.

modo, in una serie con un numero impari di termini, soltanto quello di mezzo non fa sentire la sua influenza.

« Nelle tabelle seguenti nella prima colonna c'è il nome dei composti; nella seconda la formula; nella terza i valori  $P \frac{n_D - 1}{d}$ , cioè le rifrazioni molecolari rispetto alla formola  $n$  e alla riga D, nella quarta le varie differenze.

TABELLA I.

*Determinazione del potere rifrangente di CH<sub>2</sub>*

*per la formola  $\frac{n-1}{\alpha}$  e per la riga D.*

| 1° Alcoli                                                                                                          |                                               |       |                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|------------------------|
| Alcool metilico. . . . .                                                                                           | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O               | 13.25 | —                      |
| " etilico. . . . .                                                                                                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O               | 20.83 | 7.58                   |
| " isopropilico. . . . .                                                                                            | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O               | 28.48 | 7.61                   |
| " isobutilico. . . . .                                                                                             | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O               | 36.34 | 7.86                   |
| " amilico. . . . .                                                                                                 | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O              | 44.19 | 7.86                   |
|                                                                                                                    |                                               |       | Media 7.744            |
| 2° Aldeidi                                                                                                         |                                               |       |                        |
| Aldeide acetica. . . . .                                                                                           | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O               | 18.70 | —                      |
| " propilica. . . . .                                                                                               | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O               | 26.14 | 7.44                   |
| " isobutilica. . . . .                                                                                             | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O               | 33.83 | 7.69                   |
| " valerica. . . . .                                                                                                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 41.81 | 7.97                   |
| " enantica. . . . .                                                                                                | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | 57.12 | 7.68                   |
|                                                                                                                    |                                               |       | Media 7.71             |
| 3° Acidi                                                                                                           |                                               |       |                        |
| Acido formico. . . . .                                                                                             | C H <sub>2</sub> O'' O'                       | 14.01 | —                      |
| " acetico. . . . .                                                                                                 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O'' O'          | 21.25 | 7.24                   |
| " propionico. . . . .                                                                                              | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O'' O'          | 28.76 | 7.51                   |
| " butirrico. . . . .                                                                                               | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O'' O'          | 36.49 | 7.73                   |
| " isovalerico. . . . .                                                                                             | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O'' O'         | 44.35 | 7.86                   |
| " isocaprilico. . . . .                                                                                            | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O'' O'         | 51.97 | 7.62                   |
| " enantico. . . . .                                                                                                | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O'' O'         | 59.81 | 7.84                   |
|                                                                                                                    |                                               |       | Media 7.694            |
| 4° Eteri                                                                                                           |                                               |       |                        |
| Acetato etilico. . . . .                                                                                           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 36.40 | —                      |
| " metilico. . . . .                                                                                                | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 29.54 | 6.86                   |
| " propilico. . . . .                                                                                               | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 44.27 | —                      |
| " etilico. . . . .                                                                                                 | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 36.40 | 7.87                   |
| Butirrato etilico. . . . .                                                                                         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 51.65 | —                      |
| " metilico. . . . .                                                                                                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 44.26 | 7.39                   |
| Valerianato etilico. . . . .                                                                                       | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 59.59 | —                      |
| " metilico. . . . .                                                                                                | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 52.06 | 7.53                   |
| Acetato etilico. . . . .                                                                                           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 36.40 | 7.02                   |
| Formiato etilico. . . . .                                                                                          | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 29.38 | 7.02                   |
| Valerianato metilico. . . . .                                                                                      | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 52.06 | —                      |
| Butirrato metilico. . . . .                                                                                        | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 44.26 | 7.80                   |
| Valerianato etilico. . . . .                                                                                       | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 59.59 | —                      |
| Butirrato etilico. . . . .                                                                                         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 51.65 | 7.94                   |
|                                                                                                                    |                                               |       | Media 7.49             |
|                                                                                                                    |                                               |       | Media delle medie 7.66 |
| Il valore del potere rifrangente di CH <sub>2</sub> per la riga D e per la formola $\frac{n-1}{d}$ è eguale a 7.66 |                                               |       |                        |

TABELLA II.

*Determinazione del potere rifrangente atomico  
dell'ossigeno legato per due valenze al carbonio.*

|                               |                                    |       |            |
|-------------------------------|------------------------------------|-------|------------|
| Acetaldeide. . . . .          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O''  | 18.70 | —          |
|                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>    | 15.32 | 3.38       |
| Aldeide propilica . . . . .   | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O''  | 26.14 | —          |
|                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>    | 22.98 | 3.16       |
| Aldeide butirrica . . . . .   | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O''  | 33.86 | —          |
|                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>    | 30.64 | 3.22       |
| Acetone. . . . .              | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O''  | 26.30 | —          |
|                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>    | 22.98 | 3.32       |
| Aldeide isobutirrica. . . . . | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O''  | 33.88 | —          |
|                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>    | 30.64 | 3.19       |
| Aldeide valerica. . . . .     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O'' | 41.81 | —          |
|                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>    | 38.30 | 3.51       |
| Aldeide enantica. . . . .     | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O'' | 57.12 | —          |
|                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>    | 53.62 | 3.50       |
|                               |                                    |       | Media 3.33 |

Il valore del potere rifrangente atomico dell'ossigeno legato per due valenze  
al carbonio secondo la formula  $\frac{n-1}{d}$  e per la riga D è uguale a 3.33

TABELLA III.

*Determinazione del potere rifrangente atomico dell'ossigeno legato  
per una valenza al carbonio.*

|                                |                                       |       |            |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------|------------|
| Acido acetico . . . . .        | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O'' O'  | 21.25 | —          |
| Aldeide acetica . . . . .      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O''     | 18.70 | 2.55       |
| Acido propionico . . . . .     | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O'' O'  | 28.76 | —          |
| Aldeide propilica . . . . .    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O''     | 26.14 | 2.62       |
| Acido butirrico norm. . . . .  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O'' O'  | 36.49 | —          |
| Aldeide butilica norm. . . . . | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O''     | 33.86 | 2.63       |
| Acido isobutirrico. . . . .    | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O'' O'  | 36.44 | —          |
| Aldeide isobutilica . . . . .  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O''     | 33.83 | 2.61       |
| Acido valerico . . . . .       | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O'' O' | 44.35 | —          |
| Aldeide valerica. . . . .      | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O''    | 41.81 | 2.54       |
| Acido enantico. . . . .        | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O'' O' | 59.81 | —          |
| Aldeide enantica. . . . .      | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O''    | 57.12 | 2.69       |
| Acidi                          |                                       |       | Media 2.60 |
| Acido formico . . . . .        | CH <sub>2</sub> O'' O'                | 14.01 | —          |
|                                | CH <sub>2</sub> O''                   | 10.99 | 3.02       |
| » acetico . . . . .            | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O'' O'  | 21.25 | —          |
|                                | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O''   | 18.65 | 2.60       |
| » propionico. . . . .          | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O'' O'  | 28.76 | —          |
|                                | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O''   | 26.31 | 2.45       |
| » butirrico norm. . . . .      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O'' O'  | 36.49 | —          |
|                                | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O''   | 33.97 | 2.52       |
| » isovalerico . . . . .        | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O'' O' | 44.35 | —          |
|                                | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> O''   | 41.70 | 2.65       |
| » isocaprilico. . . . .        | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O'' O' | 51.97 | —          |
|                                | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O''   | 49.29 | 2.68       |
| » enantico . . . . .           | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O'' O' | 59.81 | —          |
|                                | (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> O''   | 56.95 | 2.86       |
|                                |                                       |       | Media 2.68 |

(Continua alla pag. seguente)



| Eteri                         |                        |                        |      |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|------|
| Formiato etilico. . . . .     | $C_2 H_5 O'' O'$       | 29.35                  | —    |
|                               | $(CH_3)_3 O''$         | 26.31                  | 3.04 |
| Acetato etilico. . . . .      | $C_4 H_7 O'' O'$       | 36.40                  | —    |
|                               | $(CH_3)_4 O''$         | 33.97                  | 2.43 |
| Butirrato metilico. . . . .   | $C_5 H_{10} O'' O'$    | 44.26                  | —    |
|                               | $(CH_3)_5 O''$         | 41.63                  | 2.63 |
| Valerianato metilico. . . . . | $C_6 H_{12} O'' O'$    | 52.06                  | —    |
|                               | $(CH_3)_6 O''$         | 49.29                  | 2.77 |
| Butirrato etilico. . . . .    | $C_8 H_{16} O'' O'$    | 51.65                  | —    |
|                               | $(CH_3)_8 O''$         | 49.29                  | 2.36 |
| Valerianato etilico . . . . . | $C_7 H_{14} O'' O'$    | 59.59                  | —    |
|                               | $(CH_3)_7 O''$         | 56.95                  | 2.64 |
| Valerianato amilico . . . . . | $C_{10} H_{20} O'' O'$ | 82.69                  | —    |
|                               | $(CH_3)_{10} O''$      | 79.93                  | 2.76 |
|                               |                        | Media 2.66             |      |
|                               |                        | Media delle medie 2.65 |      |

Il valore del potere rifrangente atomico dell'ossigeno legato per una valenza al carbonio secondo la formola  $\frac{n-1}{d}$  e per la riga D è eguale a 2.65.

TABELLA IV.

*Determinazione del potere rifrangente atomico dell'Idrogeno.*

|                           |                 |            |      |
|---------------------------|-----------------|------------|------|
| Alcool metilico . . . . . | $CH_4 O'$       | 13.25      | —    |
|                           | $CH_3 O'$       | 10.31      | 2.94 |
| " etilico. . . . .        | $C_2 H_6 O'$    | 20.83      | —    |
|                           | $(CH_3)_2 O'$   | 17.97      | 2.86 |
| " isopropilico. . . . .   | $C_3 H_8 O'$    | 28.48      | —    |
|                           | $(CH_3)_3 O'$   | 25.63      | 2.85 |
| " isobutilico . . . . .   | $C_4 H_{10} O'$ | 36.34      | —    |
|                           | $(CH_3)_4 O'$   | 33.29      | 3.05 |
| " amilico . . . . .       | $C_5 H_{12} O'$ | 44.19      | —    |
|                           | $(CH_3)_5 O'$   | 40.95      | 3.24 |
|                           |                 | Media 2.95 |      |

Il valore del potere rifrangente atomico dell'idrogeno secondo la formola  $\frac{n-1}{d}$  e per la riga D è eguale

$H_2 = 2.95$   
 $H = 1.475$

TABELLA V.

*Determinazione del potere rifrangente atomico del Cloro.*

|                                   |                                                      |             |       |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------|-------------|-------|
| Cloruro di propile. . . . .       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl                     | 34.28       | —     |
|                                   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                        | 24.42       | 9.86  |
| " di propionile. . . . .          | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O'' Cl                 | 35.19       | —     |
|                                   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O''                    | 24.81       | 10.38 |
| " di butirrile. . . . .           | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O'' Cl                 | 42.60       | —     |
|                                   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O''                    | 32.46       | 10.14 |
| " d'isobutirrile. . . . .         | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O'' Cl                 | 42.69       | —     |
|                                   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O''                    | 32.46       | 10.23 |
| " d'etilene. . . . .              | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>        | 35.13       | —     |
|                                   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                        | 15.30       | 9.91  |
| " d'etilidene. . . . .            | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>        | 35.11       | —     |
|                                   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                        | 15.30       | 9.91  |
| Etere dicloroacetico. . . . .     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O'' O' Cl <sub>2</sub> | 53.72       | —     |
|                                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O'' O'                 | 33.14       | 10.04 |
| Cloroformio. . . . .              | CHCl <sub>3</sub>                                    | 35.75       | —     |
|                                   | CH                                                   | 6.18        | 9.86  |
| Cloralio. . . . .                 | C <sub>2</sub> HO'' Cl <sub>3</sub>                  | 44.45       | —     |
|                                   | C <sub>2</sub> HO''                                  | 14.22       | 10.08 |
| Butilcloralio. . . . .            | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O'' Cl <sub>3</sub>    | 59.80       | —     |
|                                   | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O''                    | 25.52       | 10.09 |
| Etere tricloraacetico. . . . .    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O'' O' Cl <sub>3</sub> | 62.43       | —     |
|                                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O'' O'                 | 32.17       | 10.09 |
| Tetracloruro di carbonio. . . . . | CCl <sub>4</sub>                                     | 44.58       | —     |
|                                   | C                                                    | 4.71        | 9.97  |
|                                   |                                                      | Media 10.05 |       |

Il valore del potere rifrangente atomico del Cloro secondo la formula  $\frac{n-1}{d}$  e per la riga D è uguale a 10.05

TABELLA VI.

*Determinazione del potere rifrangente atomico del Bromo.*

|                          |                                               |             |       |
|--------------------------|-----------------------------------------------|-------------|-------|
| Bromuro d'etile. . . . . | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br              | 31.72       | —     |
|                          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 16.77       | 14.95 |
| " d'etilene. . . . .     | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> | 46.45       | —     |
|                          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                 | 15.30       | 15.57 |
| " d'isopropile. . . . .  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br              | 39.92       | —     |
|                          | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | 24.42       | 15.50 |
| " di propile. . . . .    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br              | 39.31       | —     |
|                          | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | 24.42       | 14.99 |
| " d'amile. . . . .       | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br             | 55.40       | —     |
|                          | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                | 39.72       | 15.68 |
|                          |                                               | Media 15.34 |       |

Il valore del potere rifrangente atomico del Bromo secondo la formula  $\frac{n-1}{d}$  e per la riga D è uguale a 15.34.

TABELLA VII.

*Determinazione del potere rifrangente atomico del Jodio.*

|                                                                                                              |                                  |       |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|-------------|
| Joduro di metile . . . . .                                                                                   | CH <sub>3</sub> J                | 33.31 | —           |
| " d'etile . . . . .                                                                                          | CH <sub>5</sub> J                | 9.12  | 24.19       |
| " di propile . . . . .                                                                                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J  | 41.44 | —           |
| " d'isopropile . . . . .                                                                                     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 16.77 | 24.67       |
| " di butile . . . . .                                                                                        | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J  | 49.26 | —           |
| " d'isobutile . . . . .                                                                                      | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | 24.42 | 24.84       |
| " di amile . . . . .                                                                                         | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> J  | 49.87 | —           |
| " d'isamile . . . . .                                                                                        | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | 24.42 | 25.45       |
| " di amile . . . . .                                                                                         | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J | 56.91 | —           |
| " d'isamile . . . . .                                                                                        | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>   | 32.07 | 24.84       |
| " di amile . . . . .                                                                                         | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> J | 56.83 | —           |
| " d'isamile . . . . .                                                                                        | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | 32.07 | 24.76       |
| " di amile . . . . .                                                                                         | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> J | 66.07 | —           |
| " d'isamile . . . . .                                                                                        | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>   | 39.72 | 26.35       |
|                                                                                                              |                                  |       | Media 25.01 |
| Il potere rifrangente atomico del Jodio secondo la formola $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D è eguale a 25.01. |                                  |       |             |

TABELLA VIII.

*Determinazione del potere rifrangente del Carbonio legato per due valenze.*

| Corpi con un doppio legame fra carbonio e carbonio.                  |                                        |           |           |                 |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------|-----------|-----------------|
|                                                                      |                                        | osservato | calcolato | differenza      |
| Acroleina . . . . .                                                  | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O''      | 26.62     | 23.34     | 3.28            |
| Alcool allilico . . . . .                                            | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O'       | 28.07     | 25.60     | 2.47            |
| Cloruro d'allile . . . . .                                           | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl       | 33.88     | 31.53     | 2.35            |
| Acetato d'allile . . . . .                                           | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O'' O'   | 43.60     | 41.29     | 2.31            |
| Etere allietilico . . . . .                                          | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O'      | 43.62     | 40.90     | 2.72            |
| Acido metacrilico . . . . .                                          | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O'' O'   | 36.54     | 33.64     | 2.90            |
| Amilene . . . . .                                                    | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>         | 40.61     | 38.25     | 2.36            |
|                                                                      |                                        |           | Media     | 2.63 2.63       |
| Corpi con due doppi legami fra carbonio e carbonio.                  |                                        |           |           |                 |
| Valerilene . . . . .                                                 | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>          | 40.12     | 35.31     | 4.81            |
| Diallile . . . . .                                                   | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>         | 47.80     | 42.96     | 4.84            |
|                                                                      |                                        |           | Media     | 4.82 : 2 = 2.41 |
| Corpi con tre doppi legami fra carbonio e carbonio.                  |                                        |           |           |                 |
| Benzolo . . . . .                                                    | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>          | 44.44     | 37.08     | 7.36            |
| Fenolo . . . . .                                                     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O'       | 48.33     | 39.73     | 8.60            |
| Toluolo . . . . .                                                    | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>          | 52.66     | 44.73     | 7.93            |
| Alcool benzilico . . . . .                                           | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O'       | 55.87     | 47.38     | 8.49            |
| Benzoato metilico . . . . .                                          | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O'' O'   | 64.72     | 55.42     | 9.30            |
| Benzoato etilico . . . . .                                           | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O'' O'  | 72.47     | 63.07     | 9.40            |
| Mesitilene . . . . .                                                 | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>         | 68.86     | 60.03     | 8.83            |
| Alcool fenilpropilico . . . . .                                      | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O'      | 72.27     | 62.68     | 9.59            |
| Idrocinnamato etilico . . . . .                                      | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O'' O' | 86.89     | 78.37     | 8.52            |
|                                                                      |                                        |           | Media     | 8.67 : 3 = 2.89 |
| Il valore del doppio legame fra carbonio e carbonio è eguale a 2.64. |                                        |           |           |                 |

« Il potere rifrangente atomico del carbonio viene dedotto dal potere rifrangente di  $\text{CH}_2$ , trovato nelle prime tavole.

« Il potere rifrangente di  $\text{CH}_2$  è eguale a 7.66 secondo  $\frac{n-1}{d}$  e per la riga D.

« Il potere rifrangente atomico dell'idrogeno è eguale a 1.475 come innanzi abbiamo, trovato perciò sottraendo il doppio di 1.47 dal valore 7.66 avremo il potere rifrangente atomico del carbonio, che è eguale a 4.71 perciò avremo :

| Rifrazioni atomiche<br>degli elementi per la riga D | $\frac{N_D - 1}{d}$ | Valori dati<br>da Landolt e<br>Brühl<br>per la riga $H_\alpha$<br>$\frac{n_{H_\alpha} - 1}{d}$ |
|-----------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Carbonio . . . . . C                                | 4.71                | 5.0                                                                                            |
| Idrogeno. . . . . H                                 | 1.47                | 1.3                                                                                            |
| Ossigeno alcoolico . . . O'                         | 2.65                | 2.8                                                                                            |
| "    aldeidico . . . O''                            | 3.33                | 3.4                                                                                            |
| Cloro . . . . . Cl                                  | 10.05               | 9.8                                                                                            |
| Bromo . . . . . Br                                  | 15.34               | 15.3                                                                                           |
| Iodio . . . . . I                                   | 25.01               | 24.9                                                                                           |
| Aumento per ogni doppio<br>legame . . . . .         | 2.64                | 2.4                                                                                            |

TABELLA IX.

*Confronto tra le rifrazioni molecolari trovate e quelle calcolate.*

| Nome delle sostanze          | Formola                             | Rifrazione<br>molecolare | Rifrazione<br>molecolare | Differenza<br>fra il calcolato<br>e il trovato |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
|                              |                                     | trovato                  | calcolato                |                                                |
| Acqua . . . . .              | $\text{H}_2\text{O}'$               | 6.0                      | 5.60                     | — 0.40                                         |
| Alcool metilico . . . . .    | $\text{CH}_3\text{O}'$              | 13.25                    | 13.26                    | + 0.01                                         |
| "    etilico . . . . .       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}'$     | 20.88                    | 20.92                    | + 0.09                                         |
| "    propilico norm. . . . . | $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}'$     | 28.74                    | 28.54                    | — 0.20                                         |
| "    propilico iso. . . . .  | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}'$     | 28.48                    | 28.54                    | + 0.06                                         |
| "    butilico norm. . . . .  | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}'$  | 36.46                    | 36.24                    | — 0.22                                         |
| "    butilico iso. . . . .   | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$   | 36.34                    | 30.24                    | — 0.10                                         |
| "    amilico . . . . .       | $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$   | 44.19                    | 43.90                    | — 0.29                                         |
| Aldeide acetica . . . . .    | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}''$    | 18.70                    | 18.65                    | — 0.05                                         |
| "    propilica . . . . .     | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}''$    | 26.14                    | 26.26                    | + 0.12                                         |
| "    butilica norm. . . . .  | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}''$    | 33.96                    | 33.93                    | — 0.03                                         |
| "    butilica iso. . . . .   | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}''$    | 33.98                    | 33.93                    | + 0.10                                         |
| "    valerica . . . . .      | $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}''$ | 41.81                    | 41.63                    | — 0.18                                         |
| "    enantica . . . . .      | $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}''$ | 57.12                    | 36.95                    | — 0.17                                         |

(Continua alla pag. seguente)

|                                     |                                                           |       |       |        |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| Acido formico . . . . .             | $\text{CH}_2 \text{O}'' \text{O}'$                        | 14.01 | 13.64 | — 0.47 |
| " acetico. . . . .                  | $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}'' \text{O}'$              | 21.25 | 21.30 | + 0.05 |
| " propionico. . . . .               | $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}'' \text{O}'$              | 28.76 | 28.61 | — 0.15 |
| " butirrico. . . . .                | $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}'' \text{O}'$              | 36.49 | 36.58 | + 0.09 |
| " isovalerico . . . . .             | $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}'' \text{O}'$           | 44.35 | 44.28 | — 0.07 |
| " isocaprilico . . . . .            | $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}'' \text{O}'$           | 51.97 | 51.94 | — 0.03 |
| " enantico. . . . .                 | $\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}'' \text{O}'$           | 59.81 | 59.60 | — 0.21 |
| Acetato etilico . . . . .           | $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}'' \text{O}'$              | 36.40 | 36.58 | + 0.18 |
| Butirrato metilico . . . . .        | $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}'' \text{O}'$           | 44.26 | 44.28 | + 0.02 |
| Butirrato etilico . . . . .         | $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}'' \text{O}'$           | 51.65 | 51.94 | + 0.29 |
| Valerianato etilico . . . . .       | $\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}'' \text{O}'$           | 59.59 | 59.60 | + 0.01 |
| Alcool etilenico . . . . .          | $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}'_2$                       | 23.93 | 23.57 | — 0.36 |
| Acetone . . . . .                   | $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}''$                        | 26.30 | 26.23 | + 0.01 |
| Acido lattico . . . . .             | $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}'' \text{O}'_2$            | 32.03 | 31.66 | — 0.37 |
| Metilal . . . . .                   | $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}'_2$                       | 31.21 | 31.19 | — 0.02 |
| Glicerina . . . . .                 | $\text{C}_3 \text{H}_8 \text{O}_3$                        | 34.55 | 33.84 | — 0.71 |
| Anidride acetica . . . . .          | $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}'_2 \text{O}'$             | 36.81 | 37.00 | + 0.19 |
| Carbonato etilico. . . . .          | $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}'' \text{O}'_2$         | 46.56 | 46.93 | + 0.37 |
| Ossalato etilico. . . . .           | $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}'_2 \text{O}'_2$        | 55.51 | 54.97 | — 0.54 |
| Esano . . . . .                     | $\text{C}_6 \text{H}_{14}$                                | 48.89 | 48.91 | + 0.02 |
| Acetal . . . . .                    | $\text{C}_6 \text{H}_{14} \text{O}'_2$                    | 54.20 | 54.21 | + 0.01 |
| Metillessilchetone . . . . .        | $\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}''$                     | 65.07 | 64.61 | — 0.46 |
| Tetracloruro di carbonio . . . . .  | $\text{Cl}_4$                                             | 44.58 | 44.91 | + 0.33 |
| Cloroformio. . . . .                | $\text{CHCl}_3$                                           | 35.83 | 36.34 | + 0.51 |
| Cloradio . . . . .                  | $\text{C}_2 \text{HO}'' \text{Cl}_3$                      | 44.45 | 44.37 | — 0.08 |
| Cloruro d'etilene. . . . .          | $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$                       | 35.13 | 35.42 | + 0.29 |
| " d'etilidene. . . . .              | $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$                       | 35.11 | 35.42 | + 0.31 |
| " di propionile . . . . .           | $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}'' \text{Cl}$              | 35.19 | 34.88 | — 0.31 |
| " di propile . . . . .              | $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{Cl}$                         | 34.28 | 34.50 | + 0.22 |
| Etere dicloroacetico . . . . .      | $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}'' \text{O}' \text{Cl}_2$  | 53.72 | 53.77 | + 0.05 |
| Etere tricloroacetico. . . . .      | $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}'' \text{O}' \text{Cl}_3$  | 62.43 | 62.34 | — 0.09 |
| Cloruro di butirile . . . . .       | $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{O}'' \text{Cl}$              | 42.60 | 42.55 | — 0.05 |
| Dicloropropionato etilico . . . . . | $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}'' \text{O}' \text{Cl}_2$  | 61.50 | 61.34 | — 0.16 |
| Clorobutirrato etilico . . . . .    | $\text{C}_6 \text{H}_{11} \text{O}'' \text{O}' \text{Cl}$ | 60.75 | 60.52 | — 0.23 |

« I valori delle rifrazioni atomiche degli elementi per la riga D non coincidono naturalmente con quelli relativi alla riga C; specialmente è importante a notarsi il fatto che il carbonio e l'ossigeno, tanto alcoolico che aldeidico, hanno delle rifrazioni atomiche minori per la riga D: ciò sembrerebbe assai strano ove questi valori dovessero veramente rappresentare le rifrazioni atomiche degli elementi, giacchè in tal caso il potere rifrangente dovrebbe crescere colla rifrangibilità del raggio, ma se si considerano, come devonsi considerare, quali costanti empiriche, questo fatto non ha nulla di strano, perchè evidentemente esso dipende dal modo speciale, col quale si fanno i confronti e i relativi calcoli. Simili anomalie aveva constatato il Conrady per la formula  $n^2$ .

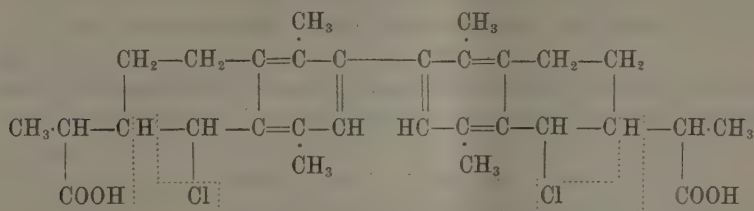
« Se si calcolassero le rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga H $\gamma$ , si troverebbero per alcuni di essi dei valori anche più piccoli (p. e. per l'ossigeno aldeidico).

« L'aumento per ogni doppio legame è invece assai più forte per la riga D, che per la riga C, e questo è naturale, perchè esso vien dedotto dal confronto di sostanze fortemente dispersive (specialmente quelle della serie aromatica, che pure contribuiscono alla media) con valori che si riferiscono invece a sostanze della serie grassa e quindi dotate di piccola dispersione ».

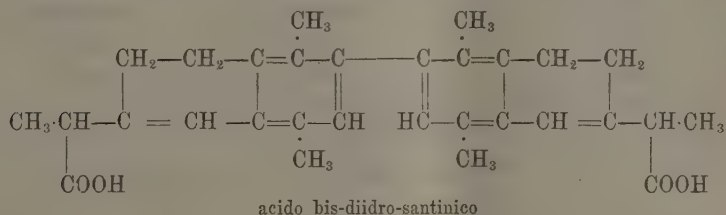




trasformarsi nell'ossi-acido corrispondente e poscia l'acido cloridrico, reagendo sugli ossidrili alcoolici, dia luogo al seguente cloruro:



dal quale, eliminandosi due molecole di acido cloridrico, si abbia:



« Ed anche qui dal composto otto-idrogenato si passa a quello tetra-idrogenato. Ora è sorprendente il fatto che in quest'azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione nell'alcool metilico tanto del Santonone, quanto dell'Iso-santonone, si pervenga all'etere metilico di un solo acido.

« Questa reazione già sarebbe sufficiente da sè sola per dimostrare l'esattezza della formola di costituzione attribuita a questi prodotti di condensazione della santonina.

#### *Etere metilico dell'acido bis-diidro-santonico.*

« La preparazione di quest'etere è facile. Si sospendono gr. 10 di Santonone, ridotto in polvere, nell'alcool metilico al 90 % (400 cm.<sup>3</sup> circa) e in questo si dirige una rapida corrente di acido cloridrico gassoso e secco sino a rifiuto, raffreddando esternamente per evitare il troppo sviluppo di calore. A poco a poco la sostanza si scioglie, e quando l'alcool è saturo di gas cloridrico, si separa in fiocchi cristallini un precipitato bianco, il quale, raccolto su filtro, si lava dapprima con poco alcool metilico che si riunisce al filtrato, e poi con acqua sino ad eliminazione completa dell'acidità. Distillando l'alcool filtrato a pressione ridotta e salificando con una soluzione di carbonato sodico il liquido residuale, si ricava dell'altra sostanza, la quale, liberata dalla resina che l'accompagna, si riunisce alla prima. Il prodotto vien cristallizzato dapprima dall'alcool un paio di volte e raggiunge così la

temperatura di fusione 125°. Per averla purissima, si scioglie a caldo nella più piccola quantità di etere anidro e lo si addiziona con alcool assoluto. Da questa soluzione si separa poco dopo l'etere metilico sotto forma di aghetti finissimi e lucenti che seccati a 100°, fondono costantemente a 131°.

« Facendo agire l'acido cloridrico sull'Iso-santonone e operando nelle identiche condizioni, si ottiene la stessa sostanza, che purificata nel modo suddetto, si presenta egualmente aciculare e collo stesso punto di fusione costante a 130°,5-131°.

« All'analisi, tanto l'una quanto l'altra sostanza, fornirono numeri concordanti con quelli calcolati per la formola  $C_{32}H_{38}O_4$ .

« Infatti:

|     |            |             |         |            |           |   |            |           |
|-----|------------|-------------|---------|------------|-----------|---|------------|-----------|
| I   | gr. 0,2798 | di sostanza | diedero | gr. 0,8095 | di $CO_2$ | e | gr. 0,1979 | di $H_2O$ |
| II  | " 0,3392   | "           | "       | " 0,9817   | "         | " | " 0,2386   | "         |
| III | " 0,3328   | "           | "       | " 0,9664   | "         | " | " 0,2376   | "         |
| IV  | " 0,2879   | "           | "       | " 0,8330   | "         | " | " 0,2079   | "         |

« Da cui per cento si ha:

| calcolato      | trovato |       |       |       |
|----------------|---------|-------|-------|-------|
|                | I       | II    | III   | IV    |
| $C_{32}$ 79,01 | 78,90   | 78,93 | 79,19 | 78,91 |
| $H_{38}$ 7,81  | 7,85    | 7,81  | 7,93  | 8,01  |
| $O_4$ 13,18    |         |       |       |       |
| 100,00         |         |       |       |       |

« Le prime tre analisi furono fatte colla sostanza proveniente dall'Iso-santonone e da preparazioni diverse; la IV con quella proveniente dal Santonone.

« Quest'etere metilico, cristallizzato dall'alcool o dall'etere, si presenta sempre in aghetti incolori e di lucentezza setacea.

« È solubile nell'alcool e nell'etere discretamente a freddo, moltissimo a caldo, da cui col raffreddamento cristallizza. Nell'etere, addizionato di alcool, la solubilità è alquanto minore. Nel benzolo etere ed acido acetico e cloriformio è solubilissimo anche a freddo. Nella ligroina invece è poco solubile a freddo, molto a caldo.

« E attivo alla luce polarizzata, ed in soluzione benzolica è destrogiro.

« Per gr. 2,6528 di etere metilico, proveniente dal Santonone, sciolti nel benzolo al volume di 100 cm.<sup>3</sup>, si ebbe una deviazione a destra di 5°,60 (lunghezza del tubo del polarimetro = 220 mm. e  $t = 24^\circ$ ). Da cui, per la riga gialla del sodio, il potere rotatorio specifico è:

$$[\alpha]_D = + 95,95$$

E per gr. 2,7048 di etere proveniente dall'Iso-santonone, nelle stesse condizioni, si ebbe una deviazione a destra di 5°,85, da cui:

$$[\alpha]_D = + 98,31$$

Non v'ha dubbio quindi che da due sostanze differenti si pervenga allo stesso prodotto.

« Le determinazioni crioscopiche confermarono la formola doppia già dimostrata per le sostanze madri. Adoperando l'apparecchio di Beckmann con un termometro diviso in cinquantiesimi di grado e come solvente il benzolo, si ebbero i seguenti risultati:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare | l'eso molecolare |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|
| 3,1042         | 0,38                      | 0,122                       | 48,92                   | 401              |
| 3,1186         | 0,35                      | 0,112                       | 48,94                   | 437              |
| 8,3004         | 0,98                      | 0,118                       | 48,97                   | 415              |

« Le cifre ottenute per il peso molecolare, sebbene si avvicinino al teorico, 486, pure non sono molto soddisfacenti.

« L'esperienza, ripetuta sulla soluzione in acido acetico glaciale, diede miglior risultato. Infatti:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare | Peso molecolare |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|
| 3,1857         | 0,26                      | 0,081                       | 38,96                   | 481             |

#### *Acido bis-diidro-santinico.*

« Si saponificò l'etere metilico facendolo bollire per varie ore con barite alcoolica. Dapprima si sciolse e, quando la reazione fu completa, si separò la maggior parte del sale di bario, che andò aumentando col raffreddamento. Raccolto su filtro e lavato, fu sospeso nell'acqua e trattato con acido cloridrico diluito. Si scaldò leggermente su bagnomaria per agevolare la decomposizione e si raccolse su filtro l'acido così ottenuto. Lavato per bene ed essiccato a 100°, venne cristallizzato dall'alcool assoluto finchè raggiunse il punto di fusione costante 215°.

« Le acque madri della saponificazione, alcaline per l'eccesso di barite e leggermente colorate in giallo, acidificate, fornirono dell'altra sostanza molto meno pura della prima; però cristallizzandola nell'alcool o nell'acido acetico diluito, si arrivò, dopo reiterate cristallizzazioni, ad averla sufficientemente pura.

« L'etere metilico proveniente dal Santonone e quello proveniente dall'Iso-santonone, condussero così alla stessa sostanza coll'identico punto di fusione.

« L'analisi fatta col campione fornito dal Santonone, diede numeri concordanti con quelli calcolati per la formola  $C_{30} H_{34} O_4$ .

« Infatti :

Gr. 0,2462 di sostanza diedero gr. 0,7088 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1698 di  $\text{H}_2\text{O}$

« Da cui per 100 si ha:

|                 | calcolato | trovato |
|-----------------|-----------|---------|
| $\text{C}_{30}$ | 78,60     | 78,51   |
| $\text{H}_{34}$ | 7,42      | 7,66    |
| $\text{O}_4$    | 13,98     |         |
|                 | 100,00    |         |

« Stimai superfluo analizzare l'acido proveniente dall'Iso-santonone, per il fatto che ho creduto dare maggiore importanza al valore ed al senso del potere rotatorio, il quale, in questo caso, è l'unico indice che possa affermare l'identità delle due sostanze. E l'osservazione al polarimetro, difatti, prescindendo dalla piccola differenza, confermò che le due sostanze sono fisicamente e chimicamente identiche, in quanto che entrambi, in soluzione acetica, si presentarono destrogire e con lo stesso potere rotatorio specifico.

« Per gr. 1,6488 di sostanza del campione analizzato, sciolti nell'acido acetico glaciale al volume di 100  $\text{cm}^3$ , si ebbe, col suddetto apparecchio, una deviazione a destra di  $1^{\circ},65$  ( $t = 24^{\circ}$ ), da cui:

$$[\alpha]_D = + 34,46$$

« Per gr. 1,9312 di sostanza, proveniente dall'Iso-santonone, nelle identiche condizioni, si ebbe una deviazione a destra di  $1^{\circ},50$  ( $t = 24^{\circ}$ ), da cui:

$$[\alpha]_D = + 35,35$$

« Talchè resta dimostrato che il Santonone e l'Iso-santonone, sostanze affatto diverse, per azione dell'acido cloridrico gassoso sulla loro soluzione nell'alcool metilico, danno luogo alla produzione di un solo etere metilico di un solo acido *bis-diidro-santinico*.

« L'analoga trasformazione di questi due lattoni e delle Iposantonine, in presenza di acido cloridrico, giustifica quindi il nome con cui propongo chiamare questo nuovo derivato.

« L'acido bis-diidro-santinico è poco solubile a freddo nell'alcool, da cui col raffreddamento cristallizza in forma aciculare e con lucentezza setacea. Nell'acido acetico glaciale è poco solubile a freddo, molto a caldo; diluendo convenientemente la soluzione ancor calda, cristallizza come dall'alcool. Nel benzolo e nell'etere è poco solubile sia a freddo, sia a caldo.

« È solubile a freddo nei carbonati e idrati alcalini. La soluzione alcoolica arrossa fortemente la carta azzurra di tornasole.

« La genesi di quest'acido e la sua composizione centesimale mi dispensano per ora da ulteriori considerazioni. Mi resta solo, per quanto riguarda allo studio di esso, da colmare una lacuna; provare, cioè, se per azione protratta dell'acido cloridrico, si trasformerà nell'isomero inattivo. E le prove, spero, verranno fornite da esperienze già in corso ».



OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dall' 8 agosto al 4 settembre 1892.

- Bassani F.* — Marmi e calcare litografico di Pietrarola (provincia di Benevento). Napoli, 1892. 4°.
- Id.* — Sui fossili e sull'età degli schisti bituminosi di Monte Pettine presso Giffoni Valle Piana in provincia di Salerno. Napoli, 1892. 4°.
- Bianchi L.* — Sui gruppi di sostituzioni lineari con coefficienti appartenenti a corpi quadratici immaginari. s. l. ed a. 8°.
- Bostung E.* — Ueber das Erdöl Montechino. Karlsruhe, 1892. 8°.
- Bucca L.* — Primo rapporto dell'eruzione dell'Etna scoppiata il 9 luglio 1892. Catania, 1892. 8°.
- Carazzi D.* — La perforazione delle rocce calcaree per opera dei datteri. Genova, 1892. 8°.
- Delisle A.* — Ueber die Umwandlung ungesättigter, zweibasischer Säuren in ihre Stereoisomeren. Karlsruhe, 1892. 8°.
- Keller Ph.* — Nachträgliches zur Abhandlung: Vergleichende Uebersicht der verschiedenen Messungsmethoden der mittlern Dichtigkeit der Erde. s. l. ed a. 4°.
- Lipschitz M.* — Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite. Paris, s. a. 8°.
- Riccò A.* — Fumo di vulcano veduto dall'Osservatorio di Palermo durante l'eruzione del 1889 ed applicazione della termodinamica alle eruzioni vulcaniche. Roma, 1892. 4°.
- Id.* — La grandissima macchia del sole del febbraio 1892. Roma, 1892. 4°.
- Id. e Mercalli G.* — Sopra il periodo eruttivo dello Stromboli cominciato il 24 giugno 1891. Relazione. Roma, 1894. 4°.
- Scholtz M.* — Die Nutationen der Blütenstiele der Papaver-Arten und der Sprossenden von *Ampelopsis quinquefolia* Michx. Breslau, 1892. 8°.

P. B.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 18 settembre 1892.*

~~~~~

**Chimica.** — *Sopra alcuni acidi della serie pirrazolica.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO e del dott. O. SEVERINI <sup>(1)</sup>.

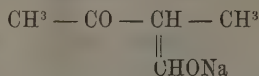
« Due anni fa uno di noi (Gaz. chim. It. 20, p. 466) stabilì la posizione (4) del bromo nel 1fenil-bromo-pirrazolo, ottenuto per bromurazione diretta dell' 1fenil-pirrazolo, dimostrandone l'identità col derivato bromurato che ottenne per riscaldamento dell'acido 1fenil-3.5dicarbo-4bromo-pirrazolico. In questo lavoro si riservò di preparare 1fenil-pirrazoli monobromurati in posizione 3 e 5 partendo dal dicarboacido che si otterrebbe coll'ossidazione dell' 1fenil-metil-etil-pirrazolo proveniente dall'azione della fenil-idrazina sulla  $\alpha$ -propionil-propionaldeide di L. Claisen e L. Meyerowitz (Berl. bericht XXII, p. 3273); rendiamo conto in questa Nota del lavoro fatto e dei risultati ottenuti.

« L'ossidazione dell'anzidetto pirrazolo rende pochissimo e dal miscuglio di carboacidi che si forma siamo riusciti mediante la trasformazione in eteri metilici e ripetute cristallizzazioni dei medesimi, a separare una piccola quantità d'un etere metilico (fus. a 84°, 5-85°, 5) che saponificato ci diede un acido fenil-dicarbo-pirrazolico nel quale, contrariamente a quello che fa l'acido 1fenil-3-5dicarbopirrazolico, non fu possibile sostituire idrogeno col bromo, almeno nelle stesse condizioni.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

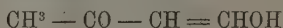
« La scarsa rendita in dicarboacido dal fenil-metil-etil-pirrazolo ci ha fatto pensare, che forse l'ossidazione riuscirebbe con miglior rendimento se fatta sopra un fenil-dimetil-pirrazolo, perciò abbiamo preparato un tale composto finora non conosciuto.

« Abbiamo ottenuto col metodo di L. Claisen (Berl. bericht XXII, pag. 3273) partendo dal metil-etil-acetone, formiato d'etile ed etilato sodico, il composto sodico (Berl. bericht XXIV, Ref. 86)

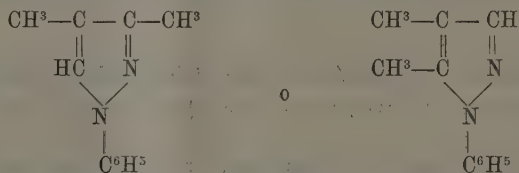


che decomposto cogli acidi e trattato colla fenil-idrazina ha prodotto il fenil-dimetil-pirrazolo coi due gruppi alchilici vicini.

« Ricerche di L. Claisen e P. Roosen (Berl. Bericht XXIV, p. 1888) hanno stabilito che l'ossi-metilen-acetone



dà colla fenil-idrazina due fenil-metil-pirrazoli isomeri, nei quali i metili occupano rispettivamente le posizioni 3 e 5; perciò era possibile che anche nel nostro caso si dovessero produrre i due pirrazoli isomeri.



« Non abbiamo dati sufficienti per dimostrare o per escludere un tal fatto. Il pirrazolo greggio che si ottiene distilla fra 275° e 281°, e rettificato, i  $\frac{3}{4}$  della massa distillano a 277°-278°, ed inoltre il prodotto greggio raffreddato a -13° non accenna a cristallizzazione. Ciò parlerebbe in favore della formazione di un solo pirrazolo, come hanno dimostrato anche Claisen e Roosen (l. c.) formarsi nell'azione della fenil-idrazina sull'acido acetonossalico.

« L'ossidazione del fenil-dimetil-pirrazolo rende anche pochissimo e quantunque la quantità di ossidante adoperata fosse superiore a quella richiesta per la trasformazione dei due metili in carbossili, pure si ebbe sempre il monocarboacido; si formarono anzi due monocarboacidi isomeri: un acido 1-fenil-metil-carbopirrazolico fusibile a 191°,5-192°,5, ed un altro, in piccola quantità, fusibile a 133°,5-134°,5.

« Questi due acidi ulteriormente ossidati si trasformano nello stesso dicarboacido; ma questo è differente dal dicarboacido ottenuto dall'ossidazione del fenil-metil-etil-pirrazolo.

« Mentre quest'ultimo fonde a 231°,5 e dà un etere metilico fusibile a 84°,5-85°,5, il primo fonde decomponendosi a 200° e l'etere metilico, differentissimo per l'abito cristallino, fonde a 74°,5-75°,5.

# Ossidazione dell'1fenil-metil-etil-pirrazolo.

« S'è tentata dapprima l'ossidazione colla quantità teorica di permanganato potassico in soluzione alcalina e riscaldando moderatamente a bagno maria, ma la maggior parte del pirrazolo rimase inalterato. Il miglior modo di compiere l'ossidazione è il seguente.

« Gr. 5 di pirrazolo, sospesi in 50 cc. d'acqua addizionata di 1 cc. di liscivia di potassa al 50 %, si fanno bollire a bagno di soluzione di cloruro di calcio in un pallone munito di un condensatore e nella miscela bollente si versa poco a poco una soluzione acquosa calda contenente 50 gr. di permanganato potassico (quantità teorica gr. 25) in 250 cc.

« In ogni operazione si adoperarono sempre 5 od al più 10 grammi di pirrazolo, ed in due ore di riscaldamento l'ossidazione è terminata e la massa scolorita. Si sottopose alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale si condensò distillando, una piccola quantità di pirrazolo inalterato.

« La soluzione acquosa alcalina filtrata dall'ossido di manganese e concentrata a piccolo volume, si decompone con acido cloridrico e si estrassero gli acidi coll'etere. Nell'acqua estratta si trova in soluzione una certa quantità di acido ossalico. Colla distillazione dell'etere rimase come residuo una sostanza resinosa, colorata in giallo rosso, che versata nell'acqua poco a poco si fece più consistente ed alla fine dopo 5 o 6 giorni diventò dura cristallina.

« La quantità di questa miscela di acidi è piccola. Da 100 gr. di pirrazolo si ebbero 10, e alle volte al più, 15 gr. di prodotto.

« Si cristallizzò 10 volte dall'acido acetico glaciale bollente, finchè si ebbe un prodotto che presentava il punto di fusione 229°-230° decomponendosi, ma sottoposto all'analisi, il composto si dimostrò essere ancora una miscela.

« Difatti l'analisi diede:

	trovato		calcolato per $C^8H(CO^*H)^2N^2C^6H^5$
C	57,9	C	56,89
H	3,9	H	3,44

« Si depurò mediante cristallizzazione dell'etere metilico. Si eterificò il prodotto saturando con una corrente di acido cloridrico secco la sua soluzione nell'alcool metilico; l'etere metilico venne ricristallizzato un paio di volte dall'alcole etilico bollente.

« All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2036 di sostanza secca nel vuoto su ac. solforico diedero gr. 0,4516 di  $CO^2$  e gr. 0,0932 di  $H^2O$ .

« Ossia in 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^8H(CO^*CH^3)^2N^2C^6H^5$
C	60,46		60,00
H	5,08		4,61



« Quest'etere metilico cristallizza dall'alcole in belle tavole appiattite, dure, di splendore vitreo, solubili nell'alcool, etere, specialmente a caldo, insolubile nell'acqua. Fonde senza decomorsi alla temperatura di 84°,5-85°,5.

« Da 175 gr. di pirrazolo ottenemmo all'incirca 5 grammi di etere dimetilico, che saponificati ci ridiedero il dicarboacido.

« Gr. 4,4 di etere metilico sciolti a caldo in 50 cc. di alcole a 90 %, vennero addizionati di una soluzione di alcoolato sodico, preparata sciogliendo 1 gr. di sodio in 50 cc. di alcole assoluto. Si ebbe immediatamente il sale sodico sotto forma di un precipitato bianco gelatinoso. Si evaporò l'alcool a bagno maria ed il residuo sciolto nell'acqua si acidulò con acido solforico diluito e l'acido precipitatosi si cristallizzò dall'acqua bollente.

« All'analisi ha dato il seguente risultato:

gr. 0,2156 di sostanza secca sull'ac. solforico diedero cc. 23 di azoto alla temperatura di 21° e alla pressione di 757 mm.

	trovato	calcolato per $C^8H(CO^2H)^2N^2C^8H^8$
N %	12,08	12,06

« L'acido 1fenil-dicarbopirrazolico cristallizza dall'acqua bollente in piccole laminette bianche di splendore madreperlaceo, poco solubile nell'acqua fredda e nell'etere, solubile nell'acqua calda e nell'alcool. Riscaldato in tubicino di vetro a pareti sottili fonde decomponendosi con sviluppo gassoso alla temperatura di 231°,5.

« Abbiamo fatto reagire sopra quest'acido il bromo nelle stesse condizioni nelle quali uno di noi (Gazz. chim. Ital. XX, p. 470) l'ha fatto reagire sull'acido 1fenil-3-5dicarbopirrazolico, ma non abbiamo ottenuto un prodotto bromo-sostituito, bensì l'acido primitivo inalterato.

#### *1fenil-dimetil-pirrazolo.*

« Si sospesero gr. 47,2 di etilato sodico secco in 400 a 500 gr. di etere secco addizionati di gr. 50 di metil-etil-acetone e sulla miscela si versarono a piccole porzioni e raffreddando gr. 51,4 di formiato d'etile secco, agitando fortemente. Si abbandonò il tutto per 12 ore alla temperatura dell'ambiente, indi si acidulò con acido solforico diluito (gr. 32 di ac. concentrato, sciolto in 150 gr. di acqua); si aggiunse ancora acqua per disciogliere il solfato sodico e si separò lo strato acquoso mediante un'imbuto a robinetto.

« L'etere si lavò ripetutamente con acqua, indi si addizionò nell'imbuto stesso di 75 gr. di fenilidrazina.

« Non si notò grande sviluppo di calore, e subito cominciò a separarsi l'acqua, prodotto della reazione. La miscela si abbandonò per 24 ore alla temperatura ordinaria, perchè la reazione si completasse; in seguito si separò l'acqua e si distillò l'etere. Il residuo oleoso si addizionò di 50 gr. di acido ossalico in soluzione concentrata ed il magma cristallino prodottosi si sottopose alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua distillò

il pirrazolo, che abbiamo estratto con etere: la soluzione eterea fu nuovamente agitata con soluzione acquosa diluita di acido ossalico, indi lavata con acqua, dissecata con cloruro di calcio fuso, e distillato lo sciogliente; rimase come residuo il pirrazolo greggio.

« In due preparazioni, fatte partendo da 50 gr. di acetone per volta, abbiamo ottenuto in tutto gr. 85 di pirrazolo greggio, cioè un po' meno del terzo della quantità teorica (100 gr. di metil-etil-acetone danno 260 gr. di pirrazolo).

« Il pirrazolo greggio sottoposto alla distillazione passò tutto fra 275°-281°. All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1579 di sostanza diedero gr. 0,4414 CO<sup>2</sup> e gr. 0,0992 H<sup>2</sup>O.

gr. 0,1396       "       "       cc. 19,5 di azoto alla temp. di 8,°2 ed alla pressione di 750 mm.

« Ossia in 100 parti

	trovato	calcolato per C <sup>11</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup>
C	76,23	76,74
H	6,97	6,97
N	16,62	16,27

« Abbiamo rettificata la massa dividendola in due frazioni; una piccola porzione distillò a 275°-277°; la maggior parte, circa i  $\frac{3}{4}$ , distillò alla temperatura di 277°-278°. Rimase un piccolo residuo nero catramoso.

« Delle due frazioni si determinò l'azoto.

« Frazione 275°-277°:

Gr. 0,1672 sostanza diedero cc. 22,7 di azoto alla temperatura di 8°2 ed alla pressione di 760 mm.

« Frazione 277°-278°:

gr. 0,1415 di sostanza diedero cc. 19,5 azoto alla temperatura di 9°,1 ed alla pressione di 750 mm.

« Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sup>11</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup>
Fraz. 275°-277°	N 16,37	16,27
" 277°-278°	" 16,34	

« Abbiamo sottoposto il pirrazolo di prima distillazione (275°-281°) ad un abbassamento di temperatura di —13° per alcune ore, ma non abbiamo osservato deposito di materia solida.

« Il punto di ebollizione quasi costante ed il non essersi depositata sostanza solida col raffreddamento, sarebbero fino ad un certo punto una prova dell'omogeneità della sostanza, perchè i due metil-pirrazoli ottenuti da Claisen e Roosen (l. c.) se hanno lo stesso punto di ebollizione 254°-255°, si comportano in modo differente col raffreddamento; il 1fenil-3metil-pirrazolo cristallizza e fonde a + 37°, ed in tal modo si può separare dall'isomero.

« Il 1fenil-dimetil-pirrazolo è un liquido colorato in giallo chiaro, di odore aromatico, che bolle alla temperatura di 277°,278° (termometro nel

vapore): insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. La sua densità, riferita all'acqua, è, alla temperatura di 0°, eguale a 1,0747.

« Riscaldato con sodio ed alcool dà la reazione di Knorr cogli ossidanti; tanto col dicromato potassico, che coll'acido nitroso e percloruro di ferro si ottiene una bella colorazione rosso-viola.

« La sua soluzione cloridrica precipita col cloruro platinico, dando un cloroplatinato cristallino giallo-chiaro, che però tosto imbrunisce e la decomposizione si accentua col disseccamento. Anche in soluzione acida il cloroplatinato si altera depositando dei fiocchi bruni.

### Acidi 1fenil-metil-carbo-pirrazolici.

« 10 gr. di pirrazolo, sospesi in 200 cc. di acqua resa alcalina con 1 cc. di liscivia d'idrato potassico al 50 %, e riscaldati a bagno maria, vengono addizionati poco a poco, con frequente agitazione, di una soluzione di 40 gr. di permanganato potassico in un litro di acqua. In 8 ore l'ossidazione è avvenuta: ed allora si elimina la metà quasi del pirrazolo inalterato mediante distillazione in corrente di vapore.

« L'acido solforico precipita dal liquido alcalino il carboacido libero, che raccolto sopra un filtro, e asciugato si sottomette a ripetute cristallizzazioni dall'alcole acquoso bollente. Questo prodotto greggio è una miscela di due carboacidi isomeri, che si separano per cristallizzazioni. Si scioglie il prodotto nell'alcole concentrato (94-95 %) bollente, indi si aggiunge acqua calda finchè principia un leggero inalbamento e si lascia raffreddare. Si ripete la cristallizzazione finchè il punto di fusione dei cristalli sia compreso fra 191°, -192°, 5. Si completa la depurazione convertendolo nuovamente in sale sodico, decomponendo il sale con acido solforico e cristallizzando ancora una volta dall'alcole acquoso l'acido libero. La rendita in acido greggio è molto scarsa, circa il 10 % del pirrazolo adoperato.

« All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1456 di sostanza secca su ac. solforico diedero gr. 0,350 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,069 di H<sup>2</sup>O,

gr. 0,1561 di sostanza diedero alla temperatura di 13° e alla pressione di 763 mm. cc. 17,8 di azoto.

« Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sup>6</sup> H(CH <sup>3</sup> )(CO <sup>2</sup> H)N <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>5</sup>
C	65,55	65,34
H	5,26	4,95
N	13,53	13,86

« L'acido 1fenil-metil-carbo-pirrazolico cristallizza in begli aghi fini, bianchi, quasi insolubili nell'acqua fredda, solubile nell'alcool specialmente a caldo; fonde a 191°,5- 192°,5.

*Sale di calcio.*  $2[C^3H(CH^3)(CO^2)N^2C^6H^5]^2 Ca. 3H^2O.$

Si satura l'acido con leggero eccesso di latte di calce, indi si elimina con anidride carbonica a caldo l'eccesso, si evapora la soluzione a bagno maria ed il residuo costituito da piccole laminette cristalline si lava con un po' di alcole. Contiene  $1\frac{1}{2}$  mol. di acqua che perde solo a  $180^\circ$ .

« All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2433 di sostanza secca sull'acido solforico, riscaldata a  $100^\circ$  non perde di peso, riscaldata a  $180^\circ$  perdette gr. 0,0146 di  $H^2O$ , e diede gr. 0,0739 di  $CaSO^4$ .

	trovato	calcolato per $2.C^{22}H^{18}O^4.N^4Ca.3H^2O$
$H^2O$ %	6	5,75
Ca	8,93	sale secco 9,04

« Le acque madri alcoliche del carboacido ora descritto, contengono in soluzione un isomero che, quando si evapori lo sciogliente, si ha sotto forma di una resina giallo-rossa che poco a poco solidifica. Per depurarlo se ne fece il

*Sale di calcio.*  $[C^3H(CH^3)(CO^2)N^2C^6H^5]^2 Ca. 2H^2O.$

Si neutralizzò a caldo con latte di calce, e dopo passaggio di anidride carbonica si filtrò, si svaporò a secchezza ed il residuo costituito da scagliette cristalline, lavato coll'alcole dette all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,237 di sostanza perdette a  $180^\circ$  gr. 0,0173  $H^2O$  e dette gr. 0,0711 di  $CaSO^4$ .

gr. 0,2537 di sostanza perdette a  $180^\circ$  gr. 0,0202 di  $H^2O$ .

« Ossia in 100 parti

	trovato	calcolato $C^{22}H^{18}N^4O^4 Ca 2H^2O$
$H^2O$ %	7,30 7,95	7,51
Ca	8,82	sale secco 9,04

« La quantità di sale calcico ottenuta era all'incirca di gr. 2.

« Le acque madri acide dalle quali s'era separata per filtrazione la miscela dei carboacidi, estratte con etere non cedono che tracce trascurabili di sostanza al detto sciogliente.

« Dal sale calcico ora descritto si ebbe l'acido 1fenil-metil-carbo-pirrazolico libero, sotto forma di laminette quadrate bianche lucenti, che fondono senza decomorsi a  $133^\circ,5-134^\circ,5$  solubili nell'alcool ed etere, pochissimo solubili nell'acqua a freddo.

Ossidazione degli acidi 1fenil-metil-carbo-pirrazolici.

« Gr. 2,2 di monocarboacido fusibile a  $191^\circ,5-192^\circ,5$ , disciolti in 200 cc. di acqua alcalinizzata con 2 cc. di liscivia potassica al 50 % vennero scaldati a bollire in un bagno a cloruro di calcio, e nella soluzione bollente si versò

poco alla volta cc. 145 di una soluzione di permanganato potassico al 2,5%, impiegando gr. 3,60 di permanganato, mentre la quantità calcolata per la trasformazione del  $\text{CH}^3$  in  $\text{COOH}$  è di gr. 3,45.

« Il filtrato dell'ossido di manganese, evaporato a piccolo volume e decomposto con acido solforico diluito, diede luogo ad un precipitato che venne agitato con meno di due volumi di etere.

« L'etere estraee, sciogliendolo, solo una piccola parte del precipitato, e la distillazione dello sciogliente lasciò un residuo, che constatammo essere un miscuglio di mono-carboacido inalterato e del dicarboacido. Le acque col precipitato in sospensione vennero ancora concentrate a metà volume, e quindi agitate ripetutamente con grande massa di etere fino a soluzione completa. Distillato l'etere rimase come residuo l'acido greggio, che venne cristallizzato una prima volta dall'acqua bollente e ricristallizzato dall'alcool acquoso.

« All'analisi diede il seguente risultato.

gr. 0,2115 di sostanza secca sull'acido solforico diedero cc. 22,3 di azoto misurati a 22° ed 760 mm.

« Ossia in 100 parti

	trovato	calcolato p. $\text{C}^{11}\text{H}^8\text{O}^4\text{N}^2$
N	11,93	12,06

« Questo acido 1fenil-dicarbo-pirrazolico cristallizza dall'alcole acquoso in laminette bianche madreperlacee, quasi insolubile nell'acqua fredda e pochissimo solubile nell'etere; solubile nell'alcool, e nell'acqua bollente. Fonde decomponendosi con sviluppo gassoso a 200°,5.

« *Etere metilico.* — Lo preparammo nel modo anzidescritto per il dicarboacido proveniente dal fenil-metil-etil-pirrazolo. Cristallizzato dall'alcool acquoso bollente forma dei lunghi aghi bianchi, setacei, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool ed etere ed anche nell'alcool acquoso bollente. Fonde senza subire alcuna decomposizione alla temperatura di 74°,5-75°,5.

« All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1536 di sostanza secca sull'acido solforico dettero cc. 14,8 di azoto misurati a 23° e 759 mm.

	trovato	calcolato per $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^4$
N	10,77	10,76

« L'ossidazione dell'acido 1fenil-metil-carbo-pirrazolico fusibile a 133°,5-134°,5, ci diede lo stesso dicarboacido, di cui constatammo l'identità dai caratteri dell'acido libero e da quelli del suo etere metilico, senza però analizzare i composti, causa la scarsezza del materiale ottenuto.

« All'incirca gr. 0,9 di acido vennero ossidati nelle condizioni sopra descritte; l'acido greggio si cristallizzò dall'acqua bollente. Filtrando la soluzione bollente una porzione cristallizzò sul filtro, e questa si riconobbe essere una miscela di mono e dicarboacido.



« La soluzione filtrata col raffreddamento lasciò depositare delle lamine leggermente colorate in giallognolo che fondevano decomponendosi alla temperatura di  $200^{\circ}$ . Il suo etere metilico, ottenuto per azione dell'acido cloridrico sulla soluzione metilica, cristallizza in begli aghi setacei che fondono alla temperatura di  $74^{\circ}$ .

« Con queste ricerche si completa la serie dei dicarboacidi pirrazolici; rimane da stabilire la posizione dei carbossili negli acidi descritti in questa Nota. Di questo problema ci occuperemo, studiando il metilpirrazolo derivante dall'acido 1-fenil-metil-carbo-pirrazolico fusibile a  $191^{\circ}$ ,  $-192^{\circ},5$  ».

**Matematica.** — *Ancora della superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio BATTAGLINI.

« Questa Nota contiene una nuova costruzione della superficie oggetto della Nota precedente, la costruzione della curva doppia, l'equazione del connesso piano-retta (2, 3) produttore della superficie, l'equazione di un connesso punto-piano (1, 2) di cui è superficie fondamentale, e poi anche due modi diversi di arrivare con rapidità all'equazione della superficie medesima.

## § I.

### *Costruzione della superficie. — Altre proprietà.*

« 1. Una osservazione molto semplice conduce ad una nuova costruzione della superficie, la quale oltre al metterne in rilievo varie altre proprietà la ravvicina a quell'altra categoria di superficie del 5° ordine ed a punti tripli che io feci provenire come superficie fondamentali di connessi punto-piano (1, 2) ed anche a quelle di ordine  $n(3n+2)$  che trattai nel § V del mio articolo *Escursioni matematiche diverse* <sup>(1)</sup>. L'osservazione consiste in quanto segue. — Dimostrai già nella mia Memoria *Sulle sup. pol. cong. rispetto ad un connesso* ecc. <sup>(2)</sup> che le superficie polari congiunte dei punti di una retta  $p$  passano per  $r(n-1)$  punti fissi di questa retta, dove  $r$  è il grado di un complesso qualunque del connesso ed  $n$  è l'ordine della superficie fondamentale. Ne segue, nel caso nostro, che gli ulteriori punti comuni alla  $\Phi_r$  e ad una retta arbitraria  $p$  condotta per  $P$  hanno un significato indipendente dalla posizione di  $P$  sopra  $p$ : essi sono, nel fatto, i punti nei quali  $p$  incontra la rigata  $R_p$ , polare reciproca rispetto a  $\psi = 0$  <sup>(3)</sup>, della rigata polare di  $p$

<sup>(1)</sup> Giornale di Battaglini. An. 1890.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Napoli Ann. 1887.

<sup>(3)</sup> Per le notazioni, pel richiamo e pel significato di certe equazioni si confronti la Nota precedente.

rispetto al fascio  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ . Se si immaginano presi tre punti arbitrari  $r_i^{(k)}$  ( $i = 1, \dots, 4$ ;  $k = 1, 2, 3$ ) non allineati nè complanari con P, una retta arbitraria  $p$  per P si potrà immaginare rappresentata dalle equazioni

$$z_i = \sigma \xi_i + \tau \eta_i \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (15)$$

ove è  $\eta_i \equiv x_1 \eta_i^{(1)} + x_2 \eta_i^{(2)} + x_3 \eta_i^{(3)}$  e  $x_1, x_2, x_3$  sono tre parametri variabili colla retta; e la quadrica polare di  $p$  rispetto al fascio  $\lambda f + \mu \varphi = 0$  si otterrà allora rendendo soddisfatta, indipendentemente da  $\lambda, \mu$ , l'equazione

$$\lambda f_{xx} + \mu \varphi_{xx} = 0$$

dove  $g_{xx}$  è la forma polare del punto  $z_i$  rispetto alla forma  $g$  ( $g \equiv f, \varphi$ ). Ciò esige che si abbia

$$f_{\xi\alpha} \varphi_{\eta\alpha} - f_{\eta\alpha} \varphi_{\xi\alpha} = 0,$$

ovvero, osservando che

$$f_{\eta\alpha} = x_1 f_{\eta^{(1)}\alpha} + x_2 f_{\eta^{(2)}\alpha} + x_3 f_{\eta^{(3)}\alpha}; \quad \varphi_{\eta\alpha} = x_1 \varphi_{\eta^{(1)}\alpha} + x_2 \varphi_{\eta^{(2)}\alpha} + x_3 \varphi_{\eta^{(3)}\alpha}$$

e ponendo

$$\mathfrak{F}_k = f_{\xi\alpha} \varphi_{\eta^{(k)}\alpha} - f_{\eta^{(k)}\alpha} \varphi_{\xi\alpha}$$

che si abbia

$$\sum_1^3 x_k \mathfrak{F}_k = 0. \quad (16)$$

« Questa è dunque l'equazione della quadrica polare di  $p$  rispetto al fascio  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ .

« Poichè i parametri  $x_i$  entrano in essa linearmente, si vede che le rigate polari di tutte le rette di P formano una rete. Il modo come poi entrano le  $f_{\xi\alpha}, \varphi_{\xi\alpha}$  nelle  $\mathfrak{F}_k$  mostrano che tutte le rigate di una tal rete passano per la retta

$$f_{\xi\alpha} = 0, \quad \varphi_{\xi\alpha} = 0,$$

cioè, come del resto si vede anche direttamente, per la coniugata  $b'$  di P rispetto a  $\lambda f + \mu \varphi = 0$ . Direttamente si vede anche che tutte tali rigate passano pei 4 punti  $A_k$ .

« Mutando per polarità rispetto a  $\psi = 0$ , se indica con  $\Psi$  la forma aggiunta di  $\psi$ , si ha che  $\mathfrak{F}_k$  si muta, un fattore di proporzionalità eccettuato, in

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial \xi_i} \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \cdot \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial r_i^{(k)}} \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} - \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \cdot \sum_i \frac{\partial f}{\partial r_i^{(k)}} \frac{\partial \Psi}{\partial u_i}$$

ovvero, posto

$$\frac{\partial f}{\partial \xi_i} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r_i^{(k)}} - \frac{\partial f}{\partial r_i^{(k)}} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} = \mathfrak{G}_{ii}^{(k)} \quad (il = 11, \dots, 14, 22, \dots, 24, \dots) \quad (17)$$

ed

$$\mathfrak{G}_{ii}^{(k)} \Psi_{ip} \Psi_{ip} = \mathfrak{G}_{ii,pq}^{(k)} (p, q = 1, \dots, 4) \quad (18)$$

in

$$\sum_{q=1}^4 \sum_{p=1}^4 \sum_{l=1}^4 \sum_{i=1}^4 \mathfrak{G}_{ii,pq}^{(k)} u_p u_q = 0. \quad (19)$$

« Cosicchè, ponendo anche, per brevità,

$$\mathbf{F}_{pq}^{(k)} = \sum_i \sum_{\xi} \mathfrak{G}_{i,pq}^{(k)}, \quad \mathbf{F}_k = \sum_p \sum_q \mathbf{F}_{pq}^{(k)} u_p u_q$$

la rete-punteggiata (16) si muta nella rete-tangenziale

$$\sum_1^3 x_k \mathbf{F}_k = 0. \quad (20)$$

« Le rigate di questa sono inscritte tutte nel tetraedro dei piani  $\alpha'$ , polari dei punti  $A_i$  rispetto a  $\psi = 0$ , e passano tutte per la retta  $b$  della superficie. Intanto per mezzo delle (15) e della (20) la retta  $p$  e la rigata  $R_p$  si trovano fra loro riferite proiettivamente. Si può dunque concludere che la superficie  $\Phi_p$  si può ottenere come luogo delle intersezioni delle rette per  $P$  e delle quadriche della rete tangenziale (20) riferite proiettivamente a quelle rette.

« 2. Da questa costruzione semplice della superficie segue la seguente semplicissima della sua curva doppia. Una retta  $p$  di  $P$  incontra ulteriormente  $\Phi_p$  in un suo punto doppio se la quadrica corrispondente di  $p$  degenera in una conica col suo piano contato per due. Ora le quadriche della rete-tangenziale (20) degenerano in coniche sono le quadriche che si riducono ai piani del fascio ( $b$ ). Ne segue che cercando di un punto  $M'$  di  $b'$  la polare  $m$  rispetto al fascio  $\lambda f + \mu g = 0$  ed il piano polare  $\mu$ , rispetto a  $\psi = 0$ , il punto  $\mu m \equiv M$  descriverà la cubica  $g^3$  quando  $M'$  descrive  $b'$ .

« Da questa costruzione di  $g^3$  segue che  $b$  è una sua corda. Sono poi, evidentemente, anche sue corde le 4 rette  $\alpha_k$ . Incontreremo altrove in altre 6 sue corde, sei rette della superficie.

« Intanto ecco una prima importante conseguenza della costruzione precedente. La  $g^3$  è il luogo di punti  $x_i$  i quali soddisfanno alle equazioni

$$\sum_i \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0, \quad \sum_i \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0 \quad (21)$$

ed all'equazione d'incidenza

$$u_{xx} = 0 \quad (22)$$

quando le  $u_i$  siano determinate per mezzo delle equazioni

$$\sum_i \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \frac{\partial f}{\partial \xi_i} = 0, \quad \sum_i \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \frac{\partial g}{\partial \xi_i} = 0 \quad (23)$$

e sia  $\Psi = 0$  la forma aggiunta della  $\psi = 0$ .

« Ora, posto

$$\sum_p \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \cdot f_{ip} = \alpha_p(u), \quad \sum_p \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \cdot g_{ip} = \beta_p(u)$$

dalle (21), (22) si cava

$$x_i = (\alpha(u) \lambda(u) u)_i \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (24)$$

« Esprimendo quindi che le  $(u_i)$  sono soluzioni delle (23) si hanno le equazioni di  $\varphi^3$ . Per ciò porremo

$$\sum_p \frac{\partial f}{\partial \xi_i} \varphi_{ip} = A_p, \quad \sum_p \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} \varphi_{ip} = B_p$$

ed allora alle equazioni  $u_a = 0, u_b = 0$  aggiungendo le altre

$$u_a = \lambda, \quad u_b = \mu$$

dove le  $a, b$  sono numeri arbitrari si ha

$$u_i = \lambda (ABa)_i + \mu (ABb)_i,$$

epperò, come ponendo ancora  $(ABa)_i = a_i, (ABb)_i = b_i$ , è

$$\frac{\partial \Psi}{\partial u_i} = \lambda \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial a_i} + \mu \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial b_i}$$

e quindi

$$\alpha_p(u) = \lambda \alpha_p(a) + \mu \alpha_p(b), \quad \beta_p(u) = \lambda \beta_p(a) + \mu \beta_p(b)$$

si avranno a rappresentare, nel parametro  $\lambda:\mu$ , la cubica doppia le equazioni:

$$x_1:x_2:x_3:x_4 = \left\| \begin{array}{cccc} \lambda \alpha_1(a) + \mu \alpha_1(b) & \lambda \alpha_2(a) + \mu \alpha_2(b) & \lambda \alpha_3(a) + \mu \alpha_3(b) & \lambda \alpha_4(a) + \mu \alpha_4(b) \\ \lambda \beta_1(a) + \mu \beta_1(b) & \lambda \beta_2(a) + \mu \beta_2(b) & \lambda \beta_3(a) + \mu \beta_3(b) & \lambda \beta_4(a) + \mu \beta_4(b) \\ \lambda a_1 + \mu b_1 & \lambda a_2 + \mu b_2 & \lambda a_3 + \mu b_3 & \lambda a_4 + \mu b_4 \end{array} \right\|^{(1)}$$

(1) Ad una forma analoga a questa, ma anche più simmetrica, si può arrivare usando della cremoniana cubica spaziale individuata dalla rete  $(R) \equiv \lambda f + \mu \varphi + \nu \psi = 0$ , e che noi indicheremo col simbolo  $Cr^3$ . — Le formule di questa si cavano risolvendo le equazioni:

$$\sum \frac{\partial f}{\partial y_i} x_i = 0, \quad \sum \frac{\partial \varphi}{\partial y_i} x_i = 0, \quad \sum \frac{\partial \psi}{\partial y_i} x_i = 0$$

epperò sono le seguenti

$$x_i \equiv \left( \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_i \quad (i = 1, \dots, 4).$$

Ora la cubica  $\varphi^3$  è la trasformata, mediante  $Cr^3$ , della retta  $b'$ : basterà per ciò esprimere che le  $y_i$  soddisfanno alle equazioni

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial \xi_i} y_i = 0; \quad \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} y_i = 0$$

con che si ha, individuando due punti distinti di  $b'$  con due piani arbitrari  $a_y = 0, b_y = 0$ :

$$y_i = \lambda \left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} a \right)_i + \mu \left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} b \right)_i$$

epperò, ponendo

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} a \right)_i = p_i, \quad \left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} b \right)_i = q_i,$$

anche

$$\frac{\partial \Omega}{\partial y_i} = \lambda \frac{\partial \Omega}{\partial p_i} + \mu \frac{\partial \Omega}{\partial q_i} \quad (\Omega \equiv f, \varphi, \psi; i = 1, \dots, 4).$$

Le formule della rappresentazione parametrica della cubica sono dunque allora

$$x_1:x_2:x_3:x_4 = \left\| \begin{array}{cccc} \lambda \frac{\partial f}{\partial p_1} + \mu \frac{\partial f}{\partial q_1} & \lambda \frac{\partial f}{\partial p_2} + \mu \frac{\partial f}{\partial q_2} & \lambda \frac{\partial f}{\partial p_3} + \mu \frac{\partial f}{\partial q_3} & \lambda \frac{\partial f}{\partial p_4} + \mu \frac{\partial f}{\partial q_4} \\ \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial p_1} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial q_1} & \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial p_2} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial q_2} & \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial p_3} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial q_3} & \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial p_4} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial q_4} \\ \lambda \frac{\partial \psi}{\partial p_1} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial q_1} & \lambda \frac{\partial \psi}{\partial p_2} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial q_2} & \lambda \frac{\partial \psi}{\partial p_3} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial q_3} & \lambda \frac{\partial \psi}{\partial p_4} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial q_4} \end{array} \right\|.$$

§ II.

*Il connesso (2, 3) produttore della superficie.*

*Un connesso (1, 2).*

*Due modi diversi d'arrivare all'equazione della superficie.*

“ 3. Se per mezzo delle equazioni (15) si cavano i valori di  $\sigma, \kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$  si ha

$\sigma : \kappa_1 : \kappa_2 : \kappa_3 = (\eta^{(1)} \eta^{(2)} \eta^{(3)} z) : (\eta^{(2)} \eta^{(3)} \xi z) : (\eta^{(3)} \eta^{(1)} \xi z) : (\eta^{(1)} \eta^{(2)} \xi z)$  (25)  
e quindi l'equazione della rete (16) si potrà porre nella forma

$$(\eta^{(2)} \eta^{(3)} \xi z) \mathfrak{F}_1 + (\eta^{(3)} \eta^{(1)} \xi z) \mathfrak{F}_2 + (\eta^{(1)} \eta^{(2)} \xi z) \mathfrak{F}_3 = 0$$

da che segue, indicando con  $\mathfrak{F}_l$  l'invariante simultaneo della retta  $\xi z$  e della retta  $\eta^{(m)} \eta^{(n)}$  ( $l, m, n = 1, 2, 3$ ), l'equazione del connesso piano-retta a cui è riferita la superficie quale superficie polare congiunta nella forma

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & u_1 \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & u_2 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & u_3 \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & u_4 \\ u_1 & u_2 & u_3 & u_4 & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

ove si è messo per brevità

$$\mathfrak{F}_1 \mathfrak{F}_{ik}^{(1)} + \mathfrak{F}_2 \mathfrak{F}_{ik}^{(2)} + \mathfrak{F}_3 \mathfrak{F}_{ik}^{(3)} = H_{ik}.$$

“ Ne segue, mutando le  $z_i$  nelle  $x_i$  ed indicando ancora con  $H_{ik}$  ciò che diventano per tal mutamento le  $H_{ik}$  sopra considerate, che l'equazione della superficie è:

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & \frac{\partial \psi}{\partial x_3} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & \frac{\partial \psi}{\partial x_4} \\ \frac{\partial \psi}{\partial x_1} & \frac{\partial \psi}{\partial x_2} & \frac{\partial \psi}{\partial x_3} & \frac{\partial \psi}{\partial x_4} & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (27)$$

“ 4. Se i valori (25) delle  $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$  si pongono, invece, nella (20), si ha, lasciando invariate le  $\xi_i$ , istantaneamente, l'equazione

$$\mathfrak{F}_1 \mathbf{F}_1 + \mathfrak{F}_2 \mathbf{F}_2 + \mathfrak{F}_3 \mathbf{F}_3 = 0 \quad (28)$$



di un connesso punto-piano (1, 2), di cui si riconosce facilmente essere la superficie  $\Phi_p$  fondamentale. Segue da ciò che, ponendo

$$\mathfrak{F}_1 \mathbf{F}_{ik}^{(1)} + \mathfrak{F}_2 \mathbf{F}_{ik}^{(2)} + \mathfrak{F}_3 \mathbf{F}_{ik}^{(3)} = \mathbf{T}_{ik}$$

all'equazione della superficie, oltre della (27), si può dare la forma :

$$\begin{vmatrix} \mathbf{T}_{11} & \mathbf{T}_{12} & \mathbf{T}_{13} & \mathbf{T}_{14} & x_1 \\ \mathbf{T}_{21} & \mathbf{T}_{22} & \mathbf{T}_{23} & \mathbf{T}_{24} & x_2 \\ \mathbf{T}_{31} & \mathbf{T}_{32} & \mathbf{T}_{33} & \mathbf{T}_{34} & x_3 \\ \mathbf{T}_{41} & \mathbf{T}_{42} & \mathbf{T}_{43} & \mathbf{T}_{44} & x_4 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (29)$$

« Si osservi che i due ragionamenti precedenti *sostituiscono* il processo di eliminazione delle  $\lambda, \mu$ , dalle (4'). Questo processo, tenuto direttamente senza l'artificio dell'intervento dei connessi (26), (28) conduce generalmente ad un'equazione nella quale si trova incorporato un fattore estraneo alla superficie (1).

(1) Per es., supponendo di prendere per tetraedro di riferimento il tetraedro auto-coniugato del fascio  $\lambda^2 + \mu^2 = 0$ , con che allora si ha  $f_{ii} \neq 0$ ,  $f_{ik} = 0$  ( $i \neq k$ ),  $\varphi_{ii} \neq 0$ ,  $\varphi_{ik} = 0$ ; le equazioni (4') (cfr. Nota prec.) prendono la forma :

$$\begin{aligned} \nu \xi_1 &= (C_{11} \psi_{11} - \tau) x_1 + C_{11} (\psi_{12} x_2 + \psi_{13} x_3 + \psi_{14} x_4); \\ \nu \xi_2 &= (C_{22} \psi_{22} - \tau) x_2 + C_{22} (\psi_{21} x_1 + \psi_{23} x_3 + \psi_{24} x_4); \\ \nu \xi_3 &= (C_{33} \psi_{33} - \tau) x_3 + C_{33} (\psi_{31} x_1 + \psi_{32} x_2 + \psi_{34} x_4); \\ \nu \xi_4 &= (C_{44} \psi_{44} - \tau) x_4 + C_{44} (\psi_{41} x_1 + \psi_{42} x_2 + \psi_{43} x_3). \end{aligned}$$

Da queste, ponendo  $\frac{\partial \psi}{\partial x_i} \equiv u_i$ ,  $x_i \xi_k - x_k \xi_i = p_{ik}$  si ha

$$\begin{aligned} p_{14} (C_{33} \xi_4 u_3 - C_{44} \xi_3 u_4) &= p_{34} (C_{12} \xi_4 u_1 - C_{44} \xi_1 u_4); \\ p_{24} (C_{33} \xi_4 u_3 - C_{44} \xi_3 u_4) &= p_{34} (C_{22} \xi_4 u_2 - C_{44} \xi_2 u_4); \end{aligned}$$

cosicchè, essendo  $c_{22}$ ,  $c_{11}$  fattori rispettivamente in entrambi i membri della 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> di queste equazioni, ed essendo

$$C_{ii} C_{kk} = \lambda^2 f_{ii} f_{kk} + (f_{ii} \varphi_{kk} + f_{kk} \varphi_{ii}) \lambda \mu + \varphi_{ii} \varphi_{kk} \cdot \mu^2$$

col porre

$$(g \equiv f, \varphi), \quad \Omega_i(g) = p_{i4} g_{11} (g_{44} \xi_4 u_3 - g_{11} \xi_3 u_4) - p_{34} g_{33} (g_{44} \xi_4 u_1 - g_{44} \xi_1 u_4) \quad (i = 1, 2)$$

le due equazioni precedenti possono essere scritte così :

$$\Omega_1(f) \lambda^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1,3,4} f_{ii} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \varphi_{ii}} \cdot \lambda \mu + \Omega_1(\varphi) \cdot \mu^2 = 0; \quad \Omega_2(f) \lambda^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=2,3,4} f_{ii} \frac{\partial \Omega_2}{\partial \varphi_{ii}} \lambda \mu + \Omega_2(\varphi) \mu^2 = 0$$

e quindi un'equazione cui soddisfanno le coordinate dei punti della superficie è

$$\begin{aligned} & \left[ \Omega_1(f) \frac{\partial \Omega_1}{\partial \varphi_{ii}} - \Omega_2(f) \frac{\partial \Omega_1}{\partial \varphi_{ii}} \right] \left[ \Omega_1(\varphi) \frac{\partial \Omega_2}{\partial \varphi_{ii}} - \Omega_2(\varphi) \frac{\partial \Omega_1}{\partial \varphi_{ii}} \right] \\ & - \left[ \Omega_1(f) \Omega_2(\varphi) - \Omega_2(f) \Omega_1(\varphi) \right]^2 = 0. \end{aligned}$$

« Si osservi inoltre che, detto  $\mathbf{H}$  il determinante delle  $H_{ik}$  nella (27), e  $\mathbf{T}$  quello delle  $T_{ik}$  nella (29) si hanno le relazioni:

$$\sum_{ik} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial H_{ik}} \psi_{ip} \psi_{kq} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial T_{pq}} \quad (p, q = 1, \dots, 4).$$

« 5. Se a coordinate del punto  $P_i$  nel quale la retta  $p$  di  $\xi_i$  taglia il piano  $\frac{\gamma^{(1)} \gamma^{(2)} \gamma^{(3)}}{\gamma^{(1)} \gamma^{(2)} \gamma^{(3)}}$  si prendono le  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , o, il che fa lo stesso, gli invarianti  $\mathfrak{S}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), le coordinate dei punti nei quali  $p$  taglia ulteriormente la superficie  $\Phi_p$  saranno date dalle (15) quando  $\sigma$  sia determinato per mezzo dell'equazione

$$\sum_{ik} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial T_{ik}} (\sigma \xi_i + \eta_i) (\sigma \xi_k + \eta_k) = 0,$$

cioè, ponendo

$$\sum_{ik} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial T_{ik}} v_i v_k = \mathbf{N} \quad (v = \xi, \eta; \mathbf{N} = \mathbf{A}, \mathbf{C}), \quad \mathbf{B} = \sum_i \xi_i \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \eta_i}$$

dall'equazione:

$$\mathbf{A}\sigma^2 + 2\mathbf{B}\sigma + \mathbf{C} = 0.$$

« Le coordinate dei punti in quistione saranno quindi espresse così:

$$z_i = (-\mathbf{B} \pm \sqrt{\mathbf{B}^2 - \mathbf{A}\mathbf{C}}) \xi_i + \mathbf{A}\eta_i \quad (i = 1, \dots, 4)$$

e queste formule *eseguiscono* la proiezione stereografica della superficie dal suo punto triplo sul piano  $\eta$ .

« Le immagini delle sezioni piane saranno date nei parametri  $a_i$  ( $i=2, \dots, 4$ ) dall'equazione

$$(\mathbf{B}a_\xi - \mathbf{A}a_\eta)^2 = (\mathbf{B}^2 - \mathbf{A}\mathbf{C}) a_\xi^2$$

ovvero, sopprimendo il fattore  $\mathbf{A} = 0$  che rappresenta l'immagine delle proiezioni eseguite con le rette del cono tangente nel punto triplo, dall'equazione

$$\mathbf{A}a_\eta^2 - 2\mathbf{B}a_\eta a_\xi + \mathbf{C}a_\xi^2 = 0.$$

« Questa mostra che, ponendo  $\mathbf{B}^2 - \mathbf{A}\mathbf{C} = \mathbf{A}$ , le equazioni in coordinate  $a_i$  dei due punti della superficie immagini del punto  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  di  $\eta$ , sono

$$\mathbf{A}a_\eta - \mathbf{B}a_\xi + \sqrt{\mathbf{A}} \cdot a_\xi = 0$$

$$\mathbf{A}a_\eta - \mathbf{A}a_\xi - \sqrt{\mathbf{A}} \cdot a_\xi = 0$$

e perciò essi sono armonici rispetto ad  $a_\xi = 0$  ed  $\mathbf{A}a_\eta - \mathbf{B}a_\xi = 0$ . Quest'ultimo punto sta dunque sulla superficie del 4° ordine  $\Phi'_p$  prima polare del punto triplo rispetto a  $\Phi_p$ , e noi troviamo così nel modo più spontaneo che la rappresentazione parametrica di essa è data dalle formule

$$z_i = \mathbf{A}\eta_i - \mathbf{B}\xi_i \quad (i = 1, \dots, 4).$$

« Da queste si vede che le proiezioni stereografiche delle diverse sezioni piane hanno a comune i punti  $\mathbf{A} = 0, \mathbf{B} = 0$ , e che quindi la superficie del 4° ordine in quistione possiede 12 rette pel punto. Di queste 4 sono le  $a_k$ : le altre 8, che diremo  $b_k$  ( $k = 1, \dots, 8$ ) essendo

tali che ogni loro punto è coniugato armonico di  $\xi_i$  rispetto agli ulteriori punti in cui esse tagliano  $\Phi_P$  sono rette tangenti cinque-punto di questa superficie; epperò ne concludiamo che fra le rette tangenti nel punto triplo alla superficie  $\Phi_P$  ve ne sono otto che hanno in esso un contatto cinque-punto. Del resto, questo fatto risulta anche da che, essendo l'ulteriore sezione di  $C_P$  con  $\Phi_P$ , oltre di quella data dalle  $a_k$  una curva dell'11° ordine; questa, giacendo sopra un cono del 3° ordine, dovrà passare con 8 rami per P; e le tangenti in questi rami sono precisamente le rette  $b_k$ .

\* 6. È da osservarsi che ogni equazione  $\mathcal{G}(x_1, x_2, x_3) = 0$  di una curva nel piano  $\gamma$ , per mezzo della sostituzione  $\frac{x_1}{\mathcal{G}_1} \frac{x_2}{\mathcal{G}_2} \frac{x_3}{\mathcal{G}_3}$  si muta nell'equazione  $\mathcal{G}(\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \mathcal{G}_3) = 0$  del cono che dal punto triplo proietta quella curva; è così, p. e., che, immaginando effettuata tale sostituzione in A, si ha in  $A = 0$  l'equazione del cono tangente nel punto triplo, ecc. \*.

**Fisica.** — *Sulle tensioni di vapore delle soluzioni di zolfo e di fosforo nel solfuro di carbonio.* Nota di G. GUGLIELMO <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio BLASERNA.

\* In una serie di esperienze sulla tensione dei vapori nel vuoto e nei gaz (delle quali spero poter fra breve pubblicare i risultati) ho usato come liquido che forniva il vapore soluzioni di zolfo nel solfuro di carbonio, collo scopo d'impedire le perturbazioni prodotte dal condensarsi del vapore sulle pareti <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Gabinetto fisico dell'Università di Sassari.

<sup>(2)</sup> È noto che Regnault attribuì a questo fatto le differenze, talora non piccole, tra la tensione massima del vapore d'un corpo nel vuoto e nei gaz. Egli riteneva che, per effetto d'una adesione fra le pareti ed il vapore, questo si liquefacesse e ne conseguisse una diminuzione della tensione; d'altra parte il liquido formatosi, scorrendo lungo le pareti per effetto della gravità, lasciasse queste in condizione da poter continuare a produrre l'effetto indicato. Tale spiegazione è evidentemente inesatta, giacchè supporrebbe la possibilità del moto perpetuo e di un trasporto di calore dal liquido dove avverrebbe l'evaporazione e quindi la temperatura sarebbe un po' al disotto di quella dell'ambiente, alle pareti dove avverrebbe liquefazione e quindi la temperatura sarebbe un po' superiore a quella dell'ambiente, e ciò con produzione di energia. D'altra parte nel 1887 dimostrai con esperienze decisive che la spiegazione data da Regnault non basta a spiegare le differenze da lui osservate.

Ciò non toglie però che la liquefazione del vapore sulle pareti non sia dannosa, poichè per causa delle impurità, variamente volatili, della sostanza la parte che se ne condensa sulle pareti ha la composizione e quindi la tensione sensibilmente diversa dal resto, e l'omogeneità assoluta non si ristabilisce che lentamente.

« Siccome la conoscenza della tensione di vapore delle soluzioni ha acquistato una speciale importanza per effetto della legge di Raoult, e della relazione che essa tensione ha colla pressione osmotica, e col peso molecolare della sostanza disciolta, ho creduto opportuno di estendere un poco tali misure della tensione e determinare anche quella del solfuro di carbonio di cui m'ero servito per preparare le soluzioni.

« Ho eseguito due serie di esperienze, una a 0°, l'altra alla temperatura ambiente, con un apparecchio diverso.

« Nelle esperienze a 0°, per misurare la tensione di vapore delle soluzioni facevo uso di una pompa di Sprengel, la quale comunicava con un tubo a T rovescio, contenente la soluzione e circondato di ghiaccio, e con un tubo lungo 60 cm. ed avente 16 mm. di diametro pescante nel mercurio e che serviva da manometro.

« Facendo agire la pompa veniva estratta l'aria con una proporzione sempre crescente di vapore; ed intanto il mercurio saliva nel tubo manometrico, ed una volta scacciata tutta l'aria, la differenza tra l'altezza barometrica e quella della colonna sollevata nel manometro dava la tensione cercata.

« Il tubo a T rovescio che conteneva la soluzione ed il tubo che serviva da manometro, non erano saldati alla pompa ma vi si adattavano perfettamente mediante superfici smerigliate, e l'entrata dell'aria dalle congiunzioni era impedita da uno spesso strato di mercurio.

« La soluzione riempiva per un po' più della metà il tratto orizzontale del tubo T, ed in essa galleggiava un tubetto di vetro, chiuso e contenente delle sbarrette d'acciaio magnetizzate. Con una calamita a ferro di cavallo imprimevo al tubetto un movimento di va e vieni e producevo così nella soluzione una viva agitazione che facilitava l'equilibrio di temperatura col ghiaccio e rendeva completa l'omogeneità del liquido.

« Dopo estratta l'aria e prima di effettuare la misura della tensione lascio l'apparecchio a sè per parecchie ore, agitando solo di tanto in tanto la soluzione per rendere più rapido lo sviluppo dell'aria disciolta; poi facevo nuovamente agire la pompa per due o tre minuti che erano sufficienti perchè l'aria già sviluppatasi spostata dal vapore che si formava, venisse scacciata.

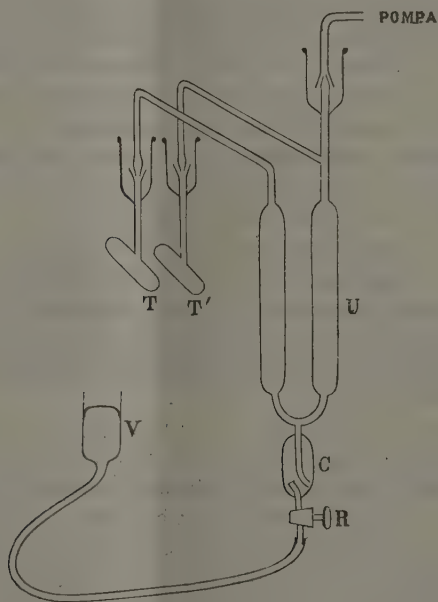
« Dopo circa un quarto d'ora, durante il quale agitavo continuamente la soluzione, misuravo con un catetometro Perrault, l'altezza della colonna di mercurio nel manometro e misuravo l'altezza barometrica.

« Essendo la temperatura rigorosamente costante, essendo il liquido affatto omogeneo, le pareti prive di liquido condensato e il mercurio pure asciutto e nitido la determinazione poteva esser fatta facilmente ed esattamente.

« Tolto dalla pompa il tubo a T, prendevo una parte della soluzione, la pesavo, ne facevo evaporare il solfuro di carbonio per mezzo d'una pompa ad acqua o anche per mezzo d'una debole corrente d'aria, e pesavo lo zolfo residuo.

« Per le esperienze alla temperatura ambiente la quale è diversa da un giorno all'altro, credetti più sicuro operare con un apparecchio del quale mi servivo pure per le esperienze cui ho accennato in principio della presente Nota e col quale potevo misurare direttamente la differenza di tensione del solvente puro e della soluzione.

« Tale apparecchio constava di una pompa di Sprengel, non rappresentata nella figura, che pompa faceva il vuoto in un tubo ad U alle estremità del quale erano adattati come si vede nella figura due tubi a T rovescio, contenenti il più vicino alla pompa la soluzione e l'altro il solvente puro. Nel mezzo della curvatura del tubo ad U era saldato un tubo con robinetto R, in cui s'adattava un tubo di gomma che terminava all'altra estremità con una vaschetta contenente mercurio, V. Una disposizione facile ad immaginare rappresentata nella figura in C impediva all'aria, che per avventura si fosse



svolta dal tubo di gomma, di penetrare nel tubo ad U. La camera C doveva rimanere sempre piena o quasi piena di mercurio.

« I due tubi a T erano provvisti di galleggianti con sbarrette magnetizzate per l'agitazione di due liquidi; essi tubi erano immersi in un bagno d'acqua con termometro e agitatore. Il termometro era di Baudin diviso in decimi di grado, un altro termometro compagno collocato accanto ma fuori del bagno dava la temperatura dell'ambiente. Regolavo la temperatura del bagno in modo che essa fosse di 2 a 3 decimi di grado inferiore a quella



dell'ambiente; in tal modo essa si manteneva lungamente costante senza che sulle pareti dell'apparecchio avvenisse liquefazione del vapore.

« Volendo fare una determinazione ponevo nel tubo a T più lontano della pompa una quantità conveniente di solfuro di carbonio (puro e distillato due volte) e nell'altro tubo a T, di cui era noto il peso, ponevo un peso noto di zolfo puro ed una quantità conveniente di solfuro di carbonio.

« Abbassavo la vaschetta finchè il mercurio scendeva al disotto del tubo ad U, chiudevo il robinetto R e producevo colla pompa un'aspirazione per effetto della quale veniva estratta l'aria con una proporzione crescente di vapore, e finalmente vapore senz'aria. Poteva rimanere però tuttavia un po' d'aria nel tubo contenente la soluzione in modo che la tensione di vapore di questa, più la tensione dell'aria residua, fosse uguale alla tensione di vapore del solvente. Occorreva perciò aprire il robinetto, lasciar entrare un po' di mercurio nel tubo ad U poi richiudere e ricominciare l'aspirazione che agiva solo nel tubo contenente la soluzione e così l'aria veniva estratta e sostituita dal vapore.

« Occorreva anche lasciare per parecchie ore che l'aria disciolta potesse svilupparsi agitando di tanto in tanto i due liquidi per accelerare lo sviluppo, e facendo poi agire la pompa, per pochi minuti, per scacciare l'aria che si era sviluppata.

« Finalmente aperto il robinetto R, regolata l'altezza della vaschetta, agitando continuamente sia l'acqua del bagno che i due liquidi nei tubi, misuravo col catetometro la differenza di livello del mercurio nei due rami del tubo ad U ossia la differenza fra le tensioni di vapore del solvente e della soluzione. Misurando poi la differenza di livello del mercurio nel ramo del tubo ad U più lontano dalla pompa e nella vaschetta e sottraendo dall'altezza barometrica, avevo la tensione di vapore del solfuro di carbonio.

« Nell'intervallo di tempo richiesto da queste misure col catetometro la temperatura rimaneva quasi affatto costante, ma la pressione variava più o meno, e tali variazioni, benchè piccole, avevano grande importanza perchè la quantità che specialmente importava di misurare era anch'essa piccola. Per evitare ciò una volta persuaso d'aver raggiunto l'uguaglianza di temperatura e di composizione, osservavo il barometro, chiudevo il robinetto R ed effettuavo le misure anzidette; in tal modo le variazioni della pressione atmosferica erano senza azione sui livelli del mercurio e specialmente in quelli del tubo ad U che maggiormente importavano.

« Effettuata la misura delle tensioni, staccavo dalla pompa il tubo contenente la soluzione e lo pesavo; sottraendo dal suo peso quello del vetro, avevo il peso della soluzione che conteneva un peso di zolfo già determinato in principio. Aggiunto poi un po' di solfuro di carbonio, potevo ripetere l'esperienza con una soluzione più diluita della precedente.

« Nella seguente tabella sono indicati i risultati delle due serie di espe-

rienze a 0° col primo apparecchio ed alla temperatura ambiente col secondo apparecchio. Con  $p$  è indicato il peso di zolfo in 100 di soluzione, con  $h$  la differenza fra la tensione di vapore del solvente e quella della soluzione con la temperatura. La soluzione più concentrata fra quella a 0° era satura.

$t$	$p$	$h$	H	$100 \frac{h}{H}$
10°,80	2,762	1,62	199,2	0,818
10°,23	"	1,57	193,9	0,814
11°,46	7,393	4,24	204,3	2,08
0°	8,60	3,06	126,80	2,41
11,15	10,06	6,05	201,7	2,995
11,90	14,744	8,60	208,4	4,13
12,54	"	8,79	213,8	4,11
0°	19,00	6,74	126,80	5,31
13,80	22,82	13,91	225,3	6,18

« Prendendo come ascisse i valori di  $p$  e come ordinate i valori corrispondenti di  $100 \frac{h}{H}$ , i punti che risultano sia dalla prima serie di esperienze che dalla seconda, si trovano approssimativamente su di una linea retta che passa per l'origine; le deviazioni di alcuni punti da questa retta sono piccole affatto irregolari e paiono quindi dovute a piccoli errori nelle determinazioni, p. es. il 1° e 3° punto a partire dall'origine, i quali si trovano un po' al disopra di questa retta, dipendono entrambi da una sola e medesima determinazione della quantità di zolfo.

« Invece i due ultimi punti che corrispondono alle soluzioni più concentrate, accennano che la retta per soluzioni più concentrate si curverebbe verso l'asse delle ascisse.

« Risulta dunque che per soluzioni non troppo concentrate (p. es. fino al 20 %) il rapporto  $\frac{h}{H}$  è proporzionale al peso di zolfo in 100 di soluzione ed indipendente dalla temperatura e dal valore di H.

« Dalla retta così costruita, che riunisce i risultati delle due serie di esperienze, ho dedotto i valori riferiti nella successiva tabella. In essa trovansi anche per le varie soluzioni i pesi di soluzione e di zolfo contenuti a 13° in 1 cm.<sup>3</sup> dedotte dalla determinazione della densità del solfuro di carbonio e di due soluzioni; questi 3 dati forniscono 3 punti quasi assolutamente in linea retta e da questa ho dedotto gli altri valori. Essi non vanno pienamente d'accordo con una tabella del Chemiker-Kalender di Biedermann, ma senza dubbio s'applicano meglio alle soluzioni su cui ho sperimentato.

« Finalmente nell'ultima colonna trovasi la densità di vapore dello zolfo

nell'ipotesi che esso anche in soluzione segua la legge dello stato aeriforme, e che la sua tensione in questo stato sia uguale alla tensione osmotica della soluzione per una membrana permeabile al solo solfuro di carbonio.

« Con un noto ragionamento si trova che l'altezza osmotica  $h_1$  nelle condizioni ora indicate è uguale all'altezza d'una colonna di vapore di solfuro di carbonio che, avendo dappertutto la stessa temperatura ed essendo in equilibrio sotto l'azione della gravità, ha una tensione  $H$  alla base ed  $H'$  alla sommità. Si ha dunque in metri:

$$h = \frac{0,76.13,6 (\log H - \log H')}{0,001293.273,0.4343 \delta}$$

dove  $\delta$  è la densità di vapore del solfuro di carbonio,  $H$  la sua tensione di vapore ed  $H'$  quella della soluzione.

« La pressione osmotica di questa sarà dunque  $\frac{hd}{13,6}$  dove  $d$  è la densità del solfuro di carbonio. Si dovrebbe invece intendere per  $d$  la densità della soluzione, qualora si volesse la pressione osmotica di quella parte di liquido che nell'endosmometro sta in basso accanto al diaframma; quella parte invece che trovasi alla sommità dell'endosmometro e che si suppone abbia la tensione di vapore  $H'$  è per effetto della gravità un po' più diluita ed ha una pressione osmotica espressa nel modo suindicato.

« Se ora supponiamo che la sostanza in soluzione segna la legge dello stato aeriforme, e in base a questa legge calcoliamo il peso della sostanza in soluzione contenuto in  $\text{cm}^3$  ad una pressione uguale alla pressione osmotica e ad una temperatura qualunque, chiamando  $d$  il peso in  $1 \text{ cm}^3$  del solvente puro e  $d_1$  quello del corpo disciolto in  $1 \text{ cm}^3$  di soluzione, e chiamando  $\delta$  e  $\delta_1$  le densità di vapore del solvente e della sostanza disciolta si trova

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{0,4343}{\log \frac{H}{H'}} \frac{d_1}{d}$$

« Da questa formula, che non richiede altra limitazione che quella che il corpo disciolto segna la legge dello stato aeriforme, ho dedotto i valori di  $\delta_1$  riportati nell'ultima colonna.

$p$	$\log \frac{H}{H'}$	$d$	$d_1$	$\delta_1$
0	—	1,273	0	—
5	0,00630	1,298	0,065	9,33
10	0,01269	1,323	0,132	9,39
15	0,01909	1,348	0,202	9,51
20	0,02466	1,373	0,275	10,1

« La densità di vapore dello zolfo, quale risulta da queste esperienze e nell'ipotesi premessa al calcolo della medesima, indicherebbe che lo zolfo allo stato di soluzione ha le molecole composte di 8 o 9 atomi; a causa sia del gran numero di atomi che del modo indiretto (sul quale altre circostanze oltre quelle considerate possono influire) col quale il valore di  $\delta_1$  fu calcolato, rimane un po' d'incertezza fra i due valori. Le soluzioni più diluite farebbero credere ad una molecola di 8 atomi.

« Ho eseguito anche alcune esperienze a 0° sopra alcune soluzioni di fosforo; esse però sono un po' incerte per quanto riguarda la ricchezza in fosforo della soluzione. Feci evaporare il solfuro di carbonio talora per mezzo d'una pompa ad acqua, talora per mezzo d'una corrente d'anidride carbonica, ma credo di non aver escluso del tutto la possibilità che un po' di fosforo venisse trascinato col vapore di solfuro di carbonio, o che un po' d'ossigeno venisse assorbito.

« Ecco ora i risultati di una serie di esperienze:

$p$	$\log \frac{H}{H'}$	$d$	$d_1$	$\delta_1$
3,43	0,00917	1,308	0,0449	4,35
8,91	0,01936	1,336	0,119	5,47
12,15	0,02664	1,350	0,164	5,48
46,50	0,05179	1,470	0,683	11,8

« La densità di vapore del fosforo in istato di soluzione nell'ipotesi suindicata risulta per soluzioni diluite uguale, con molta approssimazione, a quella determinata coi metodi ordinari sul fosforo realmente allo stato di vapore, ed indicherebbe che la molecola di fosforo è composta di 4 atomi così nello stato di vapore che in quello di soluzione a 0° nel solfuro di carbonio. Per soluzioni più concentrate, ammesso che si verifichi ancora la stessa ipotesi, il numero di atomi di cui si compone la molecola andrebbe aumentando ».

**Fisica.** — *Sopra un nuovo tipo d'igrometro.* Nota di G. AGAMENNONE e F. BONETTI, presentata dal Socio BLASERNA.

« Il principio sul quale è fondato quest'igrometro è stato accennato da uno di noi <sup>(1)</sup> già fin dal 1885. Si tratta cioè di raffreddare fino ad una determinata temperatura un noto volume dell'aria umida da studiare. Abbassando la temperatura fino a che una parte del vapore precipiti, e mantenendo

(1) *Contributo alla storia ed allo studio dell'igrometria.* Memoria dei dott. G. Agamennone e A. Cancani. Ann. dell'Uff. Centr. Met. Ital. Ser. 2ª vol. VII, Parte I, 1885, pag. 24 e 34.

costante il volume, diminuisce la pressione; e dalla diminuzione di questa, nonchè dalla conoscenza della tensione massima del vapore acqueo alla temperatura di raffreddamento, è possibile determinare l'umidità assoluta. Ma poichè la massima parte della variazione di pressione, in seguito al raffreddamento, è dovuta all'abbassamento di forza elastica dell'aria, più che alla diminuita tensione del vapore, si comprende come volendo costruire direttamente un igrometro sul principio ora esposto, si sarebbe costretti ad applicare ogni volta una correzione, la cui entità supera di molto la quantità stessa che si vuol misurare, e l'incertezza di cui è affetta è considerevole, se si pensi alla difficoltà di determinare colla voluta precisione la temperatura dell'aria.

« Si ovvia a tale inconveniente costruendo un apparecchio differenziale in cui l'effetto della contrazione dell'aria non si faccia sentire. Si supponga infatti di avere due recipienti, non importa se di volume diverso, di cui uno sia stato una volta per sempre disseccato e contenga aria asciutta, l'altro contenga l'aria umida da studiare. Questi due recipienti si pongano tra loro in comunicazione per mezzo di un manometro differenziale il quale segnerà inizialmente una differenza di pressione nulla, se i due recipienti si trovino da principio ambedue alla pressione atmosferica. Ma se si tolga la comunicazione dei due recipienti coll'aria esterna e dalla temperatura iniziale dell'ambiente si portino p. e. a quella del ghiaccio fondente, il mercurio del manometro si dovrà innalzare dalla parte dell'aria umida, indicando così una variazione di pressione dovuta unicamente al precipitarsi di una parte del vapore acqueo.

« Se non che risultando in pratica abbastanza piccola questa diminuzione di pressione, si capisce come sia difficile determinare colla voluta esattezza l'umidità assoluta, qualora si voglia basarsi sopra quei pochi millimetri di dislivello, che segnerà il manometro interposto tra i due recipienti.

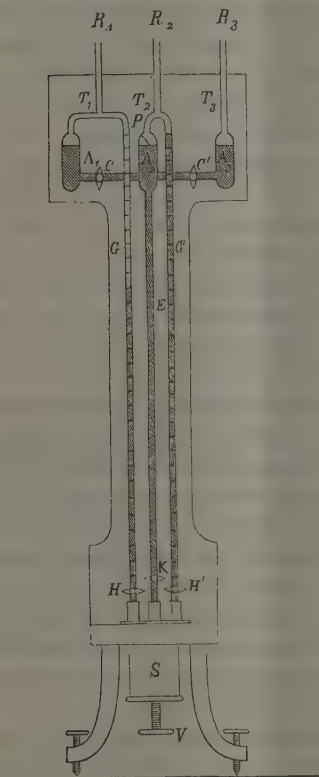
« Si raggiunge una maggiore esattezza, se invece di misurare la diminuita pressione si misuri la variazione di volume, da apportarsi ad uno dei due recipienti per eguagliare di nuovo la pressione in entrambi, e ricondurre così a zero il manometro. Questo artificio consente una maggiore esattezza, perchè dipendendo la variazione di volume dalla capacità che si dà ai recipienti, è sempre possibile in pratica prendere questa sufficientemente grande in modo da aver a fare colla misura di parecchi centimetri cubi.

« Sempre restando nel concetto ora esposto del nuovo igrometro, si comprende facilmente come sia possibile ottenere lo stesso scopo, se invece del recipiente di confronto riempito d'aria secca, si faccia uso di un altro contenente aria satura di vapore acqueo. In questo caso, quando si produca il raffreddamento, il mercurio nel manometro di comunicazione fra i due recipienti s'innalzerà dalla parte di quello saturo di umidità; e dalla variazione di pressione sarà sempre possibile dedurre l'umidità cercata.



« Come si vede, il concetto del nuovo igrometro si può realizzare per due vie opposte e indipendenti: cioè o utilizzando un recipiente con aria perfettamente secca, ed in questo caso l'igrometro funzionerà bene specialmente se l'aria da studiare sia abbastanza umida, ovvero adoperando per confronto un recipiente pieno di aria satura di vapore, nel qual caso l'igrometro funzionerà bene se l'aria da analizzare sia piuttosto povera di umidità; poichè in entrambi i casi sarà considerevole la variazione di volume da misurare, e per conseguenza piccolo l'errore relativo che si commette nella misura dell'umidità assoluta.

« Ciò premesso, veniamo a descrivere brevemente il nuovo igrometro il quale è adattato in modo da poter funzionare a piacere nell'una o nell'altra



Rapp:  $\frac{1}{6}$

maniera ora indicata. Esso si compone di due parti distinte, una che possiamo chiamare il *condensatore*, l'altra che forma una specie di *volumenometro*. Il condensatore consiste in tre recipienti di vetro di forma cilindrica  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , ciascuno della capacità di circa mezzo litro, i quali per mezzo di un bagno possono essere portati ad una data temperatura. Il recipiente mediano  $R_2$  è quello destinato ad accogliere l'aria umida da analizzare la quale vi s'introduce mediante opportuni robinetti: il recipiente  $R_1$  contiene aria disseccata e non comunica coll'esterno che attraverso tubi essiccanti, mentre il recipiente  $R_3$  contiene aria satura di umidità, e comunica coll'aria libera per l'intermediario di recipienti con acqua.

« Il volumenometro è rappresentato schematicamente nell'annessa figura, e consiste in tre vasetti cilindrici  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  del diametro interno di circa mm. 15 comunicanti fra loro per mezzo dei rubinetti C, C' in modo da formare due manometri differenziali col ramo comune  $A_2$ . Alla parte superiore di

questo è saldata una sottile punta P di smalto, che serve a condurre il mercurio ad un livello eguale e costante in  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ . Per mezzo del tubo centrale E si fa giungere in questi del mercurio contenuto nel serbatoio S, il quale è analogo a quello del barometro Fortin, in modo che manovrando la

la vite V si può innalzare od abbassare il mercurio nelle diverse parti dell'apparecchio, ed ottenere l'affioramento esatto alla punta P. Al di qua e al di là del tubo E si hanno altri due tubi G e G' di diametro interno di circa mm. 5, graduati nella loro faccia anteriore di millimetro in millimetro e collo zero della scala in alto. Dalla parte superiore di  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  partono in fine corti tubicini  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  del diametro interno di circa mm. 1,5, i quali rispettivamente vanno a congiungersi coi recipienti  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  del condensatore.

« Ecco il modo di funzionare dell'apparecchio. Si comincia a far passare attraverso il recipiente  $R_2$  l'aria umida da analizzare, e si pongono in comunicazione coll'aria atmosferica gli altri due recipienti. Quando il mercurio sia stato innalzato nei due tubi graduati G e G' fino allo zero della loro graduazione, e nel tubo centrale E fino a riempire  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  in guisa da ottenere l'affioramento alla punta P, si chiudono i rubinetti C e C' e gli altri tre in basso H, H' e K. Ciò fatto, si toglie la comunicazione dei tre recipienti del condensatore coll'aria atmosferica, e si abbassa la temperatura del bagno in cui sono immersi, fino ad ottenere la precipitazione del vapore in  $R_2$ . Se ora si apre ad es. per primo il robinetto C, si vedrà il mercurio montare nel ramo  $A_2$  del manometro  $A_1$   $A_2$ ; ma aprendo allora il robinetto H manovrando la vite V, sarà possibile abbassare il mercurio nel tubo G e ricondurre così l'esatto affioramento alla punta P. Conoscendo il numero delle divisioni di cui si è abbassato il mercurio G, e con ciò l'aumento di volume dell'aria secca, sarà facile procedere al calcolo dell'umidità cercata.

« Si avrà poi un controllo dell'esperienza precedente, se dopo avere chiuso i rubinetti C ed H, si apra invece il C'. Il mercurio monterà adesso nel ramo  $A_3$  del manometro  $A_2$   $A_3$  e si riconduce di nuovo l'affioramento alla punta P, aprendo il robinetto H', e per mezzo della vite V facendo discendere il mercurio nell'altro tubo graduato G'. Anche in questo caso dalla variazione di volume dell'aria umida, misurata in G', sarà possibile dedurne l'umidità.

« Indicando con:

$V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  le rispettive capacità a zero dei recipienti  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ;

$v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  le rispettive capacità, pure a zero, dei piccoli spazi, in cui l'aria rimane a temperatura ambiente tanto nei tubetti di comunicazione  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , quanto nella parte superiore dei tre rami  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  del manometro al di sopra del mercurio;

$n$ ,  $n'$  il numero delle divisioni di cui si abbassa il mercurio rispettivamente nei tubi graduati G, G';

$\omega$ ,  $\omega'$  la rispettiva sezione dei tubi graduati G e G' supposti calibrati;

$t$  la temperatura iniziale dei recipienti al momento in cui si toglie la comunicazione coll'aria esterna;

$\theta$  la temperatura fino a cui si raffredda l'aria nel condensatore;

$t'$ ,  $t''$  la temperatura dell'ambiente nel momento in cui si fa la lettura nei due tubi graduati G e G';

$\Phi$  e  $\psi$  le tensioni massime del vapore acqueo alle temperature  $t$  e  $\theta$ ;  
 $B$  la pressione barometrica a zero corrispondente al momento in cui si toglie  
 la comunicazione dei recipienti coll'atmosfera;  
 $\alpha$  il coefficiente di dilatazione dell'aria;  
 $k$  il coefficiente di dilatazione cubica del vetro;  
 la tensione del vapore acqueo contenuto nell'aria umida da analizzare è data  
 dall'una o dall'altra delle seguenti due formole, secondo che si fa uso del primo  
 o del secondo dei metodi di sperimentare sopra indicati:

$$f = B \left\{ 1 - \frac{V_1 + v_1}{V_2 + v_2} \frac{V_2 + v_2}{V_1 + (v_1 + n\omega)} \frac{1 + \alpha\theta}{1 + \alpha t'} \right\} +$$

$$+ \psi \frac{V_2 + v_2}{V_2 + v_2} \frac{1 + \alpha\theta}{1 + \alpha t'} \frac{1 + k\theta}{1 + kt} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha\theta},$$

$$f' = B \left\{ 1 - \frac{V_3 + v_3}{V_2 + v_2} \frac{V_2 + (v_2 + n'\omega')}{V_3 + v_3} \frac{1 + \alpha\theta}{1 + \alpha t''} \right\} +$$

$$+ \Phi \frac{V_3 + v_3}{V_2 + v_2} \frac{V_2 + (v_2 + n'\omega')}{V_3 + v_3} \frac{1 + \alpha\theta}{1 + \alpha t''}.$$

« Queste formole sono riuscite un poco complicate per aver voluto tener conto di tutte le condizioni dell'esperienza: ma facendo eguali all'unità alcuni fattori di correzione i quali non influiscono sul risultato finale che appena per qualche centesimo di millimetro, si giunge alle seguenti formole ridotte, di cui abbiamo fatto uso nei nostri calcoli:

$$f = B \frac{n\omega}{(V_1 + v_1)[1 + \alpha(t' - \theta)] + n\omega} + \psi[1 + \alpha(t - \theta)],$$

$$f' = \Phi - (B - \Phi) \frac{n'\omega'}{(V_2 + v_2)[1 + \alpha(t'' - \theta)]}.$$

« Facciamo subito notare che le indicazioni del nostro igrometro cadono in difetto nel caso che la temperatura  $\theta$  non sia sufficientemente bassa da produrre precipitazione di vapore in  $R_2$ . Questo fatto del resto sarebbe indicato dal valore nullo di  $n$  nel primo metodo e dalla discordanza dei valori  $f$  ed  $f'$ , sempre più crescente coll'allontanarsi di  $\theta$  dalla temperatura di precipitazione. Perchè ciò non avvenga bisognerà badare a produrre un sufficiente raffreddamento, che nell'estate potrà facilmente raggiungersi anche colla semplice acqua corrente; nell'inverno basterà ordinariamente il ghiaccio fondente, salvo a ricorrere in casi speciali ad opportune mescolanze frigorifere.

« Osserviamo inoltre che l'aria del recipiente  $R_1$  non è necessario che sia perfettamente secca, a rigore basta soltanto che la tensione del vapore residuo sia inferiore alla tensione massima a  $\theta$ . Quanto al recipiente  $R_3$ , si può stare tranquilli che l'aria ivi racchiusa si trovi realmente sempre satura purchè si abbia cura di lasciarvi dentro un poco di acqua.

« Dalla descrizione dell'apparecchio si vede che esso presenta il vantaggio di controllarsi da sè stesso, in quanto che sulla medesima massa d'aria si esperimenta con due metodi essenzialmente diversi: quindi la concordanza dei valori ricavati coi due metodi costituisce una garanzia per il risultato ottenuto. La determinazione dell'umidità col nuovo igrometro è senza dubbio lunga al pari di quella coll'igrometro chimico; ma si deve riflettere che analogamente a questo il nostro apparecchio non è destinato alle misure correnti, ma per servire a campionare altri igrometri. Però a differenza dell'igrometro chimico, il quale adoperato nel modo ordinario non dà che l'umidità media per il tempo in cui dura il passaggio dell'aria attraverso gli essiccanti, il nostro invece permette di misurare l'umidità dell'aria al momento voluto.

« Il chiarissimo prof. P. Blaserna direttore del R. Istituto fisico di Roma, che si è interessato alle nostre ricerche, ha voluto gentilmente far costruire il nuovo igrometro dalla casa Müller di Bonn. Con questo abbiamo intraprese nel suddetto Istituto e nel corrente anno 1892 alcune esperienze a fine di studiare il maneggio dell'apparecchio, e vedere di quale precisione fossero suscettibili le misure eseguite con esso. Per avere condizioni molto diverse, abbiamo sperimentato anche su aria inumidita od essiccata artificialmente, e riportiamo qui appresso una tabella dei risultati:

		$t$	$\theta$	$t - \theta$	$f$	$f'$	$f - f'$	
					mm	mm	mm	
1892	marzo 22	11. <sup>o</sup>	0. <sup>o</sup>	11. <sup>o</sup>	5.52	5.78	—0.26	ghiaccio fondente
"	" 29	11.	0. <sup>o</sup>	11.	9.06	9.31	—0.25	
"	maggio 13	15.4	0. <sup>o</sup>	15.4	12.59	12.92	—0.33	
"	giugno 3	23.6	14.9	8.7	20.53	20.55	—0.02	acqua corrente
"	" 11	21.7	13.6	8.1	18.60	18.59	+0.01	
"	" 17	21.4	17.4	4.	18.13	18.08	+0.05	
"	" 18	20.7	13.2	7.5	12.99	13.02	—0.03	
"	" 21	21.1	13.5	7.6	13.83	13.94	—0.11	
"	" 25	21.7	13.7	8.	14.26	14.04	+0.22	
"	luglio 4	22.6	13.7	8.9	14.98	15.09	—0.11	acqua raffreddata con ghiaccio.
"	giugno 21	21.1	3.2	17.9	12.97	13.42	—0.45	
"	" 25	21.7	3.1	18.6	13.49	13.55	—0.06	
"	luglio 4	22.6	1.1	21.5	14.55	14.76	—0.21	

« Da questa tabella si vede subito che la concordanza tra i due metodi è soddisfacente, qualora si rifletta alla difficoltà di ottenere in igrometria una precisione maggiore. Risulta poi manifesta la tendenza dei valori  $f'$  ottenuti col secondo metodo a rimanere superiori a quelli  $f$  del primo. Questo fatto non è di certo casuale, e probabilmente si connette con quanto fu già osservato da Regnault <sup>(1)</sup> che *le tensioni massime del vapore acqueo nel vuoto sono alquanto superiori a quelle nell'aria*, e di più che *la differenza va sensibilmente crescendo colla temperatura*. Infatti nel calcolo delle nostre esperienze noi abbiamo fatto uso delle tensioni massime del vapor acqueo nel vuoto, e nella formola relativa al secondo metodo figura la tensione  $\Phi$  del vapor acqueo ad una temperatura sempre superiore a quella della tensione  $\psi$  della formola relativa al primo metodo.

« Dobbiamo pure accennare che da qualche esperienza fatta tanto col primo quanto col secondo metodo sopra una stessa massa d'aria, raffreddata però a temperature sempre più basse, il valore che risulta per l'umidità assoluta, invece di mantenersi costante, accenna sensibilmente a diminuire col decrescere di  $\theta$ . Ma per confermare il fatto ci riserviamo di fare ulteriori esperienze. Intanto ci sembra di poter concludere che non si può raggiungere una grande precisione anche col metodo da noi adottato, finchè non si avrà una chiara conoscenza dei fenomeni che intervengono nella precipitazione del vapor acqueo in seno all'aria e in ambienti chiusi, nei quali può temersi anche un'azione perturbatrice delle pareti.

« Sebbene dunque il nostro igrometro non abbia dato risultati di quella precisione che ci potevamo aspettare, ha però posto in chiaro le anomalie sopra indicate di cui generalmente non si ha sospetto. Infatti nella misura dell'umidità coi diversi igrometri si fa uso senz'altro delle tensioni massime del vapor acqueo nel vuoto, mentre in igrometria sarebbe indispensabile, come già fin dal 1845 fece giustamente osservare Regnault, servirsi delle forze elastiche non nel vuoto ma nell'aria a pressione atmosferica. Si dice, è vero, che la differenza si può trascurare perchè di piccola entità, ma quando si voglia introdurre della vera precisione anche nelle ricerche igrometriche, non può più bastare una prima approssimazione e conviene tener conto anche dei decimi di millimetro. Regnault fece egli stesso i primi studi in proposito, ma le sue misure poco concordanti non sono sufficienti allo scopo; e noi non sappiamo se altri dopo di lui abbiano fatto delle ricerche in proposito. Sarebbe perciò desiderabile che le esperienze dell'illustre fisico venissero riprese con quella precisione che consente lo stato attuale della scienza ».

(1) Ann. de Chimie et de Physique, 3<sup>e</sup> série, t. XV, p. 129.



**Chimica.** — *Sull'azione delle diammine sulla cantaridina* <sup>(1)</sup>.

Nota di F. ANDERLINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Il modo di comportarsi della cantaridina come funzione chimica è quello di un'anidride di un acido bibasico, rispetto a vari metalli ed alcoli. Da ciò se ne inferì che questo corpo avesse a contenere due carbonili, peraltro senza altre esperienze dirette ad una dimostrazione della cosa.

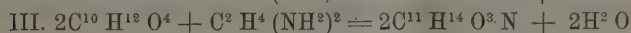
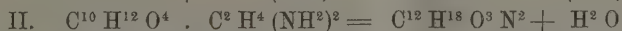
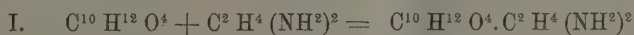
« Ammettendo pure giusta l'ipotesi soprariferita, si può anche ammettere che uno dei quattro atomi di ossigeno formi il gruppo anidridico collegando i due carbonili; resterebbe ancora a vedersi in quali condizioni si trova il

quarto atomo di ossigeno. In ogni modo era possibile che due gruppi CO  
oppure  $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{COH} \end{array}$  e  $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \end{array}$  si trovassero vicini, in tal caso poteva avvenire condensa-

zione della cantaridina colle ortodiammine con eliminazione di  $2\text{H}^2\text{O}$ . Le ortodiammine aromatiche da me cimentate danno realmente luogo ad una reazione in questo senso, mentre del tutto diverso è il comportamento della etilen diammina.

**I. Azione dell'etilendiammina.**

« La reazione che interviene fra la cantaridina e l'etilendiammina, varia d'indirizzo col variare di certe condizioni, quali lo stato di divisione della cantaridina e della temperatura, e si possono seguire le diverse fasi della reazione che vengono interpretate colle equazioni seguenti:



« La equazione I esprime la formazione di un prodotto di semplice addizione, la seconda di una base energica, e la terza di un corpo neutro, probabilmente di natura imidica, isomero col derivato metilico della cantaridinimide.

« Il prodotto di addizione si ottiene mettendo a contatto la cantaridina coll'etilendiammina alla temperatura ordinaria. A tale uopo si introducono in apparato a ricadere, o in un tubo da chiudere, quantità equimolecolari delle due sostanze con quattro o cinque volte il loro peso di alcole assoluto. La cantaridina deve essere in uno stato di grande divisione, quale si ottiene scio-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

gliandola nell'acido nitrico concentrato e versando tale soluzione nell'acqua mentre si agita vivamente.

« La temperatura del miscuglio si eleva sensibilmente dopo qualche minuto di contatto e la cantaridina tende a formare una massa compatta; per ciò è necessario agitare il miscuglio energicamente fin dal primo momento che si forma. Quando la temperatura incomincia a diminuire, allora si scalda non al di là di 50° per 3-4 ore agitando di frequente.

« La polvere bianchissima che per tal modo si forma, si raccoglie su di un filtro, si lava con alcole assoluto e con etere. Così ottenuto, questo corpo fonde a 190° con decomposizione ed è facilmente e completamente solubile nell'acqua fredda. Il rendimento è esattamente quantitativo, rappresentando la somma delle sostanze poste a reagire.

« Per farne l'analisi, conviene sciogliere questo composto nella minima quantità di acqua fredda e poi precipitare con molti volumi di alcole assoluto ed un po' di etere. Ripetendo tale trattamento, il punto di fusione e decomposizione rimane costante a 195°.

« Le analisi diedero numeri che concordano sufficientemente colla formula  $C^{10} H^{12} O^4 . C^2 H^4 (NH^2)^2$ .

« Seccata nel vuoto sull'acido solforico

I. 0,1399 gr. di sostanza diedero 0,2870 gr. di  $CO^2$  e 0,1042 gr. di  $H^2 O$ .

II. 0,1699 " " " c. c. 16,2 di N misurato a 24° e 760 m.m.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{10} H^{12} O^4 . C^2 H^4 (NH^2)^2$
	I.	II.	
C	55,94	—	56,25
H	8,27	—	7,81
N	—	10,91	10,93

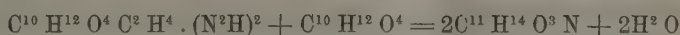
« Sostanza bianca, insolubile nell'alcole assoluto, nell'etere, nella benzina, solubile nell'alcole diluito, solubilissima nell'acqua fredda. Bollita con acido cloridrico lascia separare della cantaridina.

« Allorquando si scalda a 100° in tubo chiuso la cantaridina coll'etilendiamina nelle proporzioni e col solvente sopraindicati, il prodotto di addizione, ora descritto, scompare totalmente dopo circa 2 ore e si ottiene una completa soluzione che contiene due sostanze in porporzioni variabili a seconda delle condizioni in cui si effettua la reazione.

« Se si impiega la cantaridina in cristalli piuttosto grossi e si scalda il miscuglio appena fatto a 100°, si formano due sostanze, come sopra è detto, una delle quali neutra ed è la prevalente per la quantità sopra l'altra, energicamente basica, che discende così ad un rendimento minimo. Se invece si impiega cantaridina nello stato di divisione, ottenuta nel modo sopra descritto,

si agita il miscuglio vivamente con frequenza e si indugia qualche ora prima di procedere al riscaldamento, ed anche durante questo, agitando tratto tratto, la soluzione della massa bianca si effettua in poco più di mezz'ora, il rendimento delle due sostanze varia in senso inverso a quello sopraindicato e il prodotto basico ha la prevalenza.

« È probabile quindi che nel primo caso, l'azione dell'etilendiamina si limiti in sulle prime ad uno strato poco profondo dei cristalli di cantaridina formando il prodotto di addizione già descritto, e nella seconda fase della reazione si formi il corpo neutro per azione della cantaridina rimasta inalterata sul prodotto di addizione sopradetto. L'equazione III verrebbe quindi a modificarsi nel modo seguente:



« La separazione dei due composti si effettua agevolmente allontanando prima l'alcole mediante la distillazione, ed il residuo, che rimane siruposo fin che non lo si rimescola con un bastoncino di vetro, ed allora soltanto si consolida, si tratta con acqua fredda. Ciò che rimane indissolto è il corpo neutro, mentre passa in soluzione la base.

« Si raccoglie su di un filtro la sostanza rimasta indissolta e si depura sciogliendola nell'acqua bollente; pel raffreddamento cristallizza in belle squamette bianche, madreperlacee. Dopo qualche ricristallizzazione dall'acqua e dall'alcole diluito, si ottiene col punto di fusione costante a 219°-220°. Le analisi di questo corpo seccato a 100° diedero numeri concordanti colla formula  $C^{11} H^{14} O^3 N$ .

I. 0,1382 gr. di sostanza diedero 0,3202 gr. di  $CO^2$  e 0,0924 gr. di  $H^2 O$ .

II. 0,1282 gr. " " c. c. 8,2 di N misurato a 30° e 762 m.m.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{11} H^{14} O^3 N$
	I.	II.	
C	63,19	—	63,15
H	7,41	—	7,17
N	—	6,94	6,69

« Il prof. G. B. Negri mi comunicò cortesemente i dati cristallografici da lui trovati.

Sistema cristallino monoclinico.

$$a:b:c = 2.2811:1:1.7906$$

$$\beta = 75^{\circ}.58'.$$

Forme osservate: (100), (110), ( $\bar{1}11$ ), ( $\bar{1}03$ ).

« I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

angoli	misurati		n	calcolati
	limiti	medie		
100:110	65°,28' — 65°,52'	65°,41'	12	*
$\bar{1}00:\bar{1}11$	74, 29 — 74, 56	74, 45	12	*
$\bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1$	114, 42 — 114, 49	111, 46 $\frac{1}{2}$	3	*
110: $\bar{1}10$	48, 23 — 48, 46	48, 36	8	48°,38'
$\bar{1}10:\bar{1}11$	28, 37 — 28, 57	28, 47	7	28, 51
110: $\bar{1}\bar{1}1$	48, 29 — 48, 56	48, 45	7	48, 45
$\bar{1}11:\bar{1}03$	61, 27 — 61, 43	61, 32	8	61, 36 $\frac{1}{2}$
110: $\bar{1}03$		90, 31	1	90, 28
$\bar{1}00:\bar{1}03$	82, 48 — 88, 54	88, 51	4	88, 52.

« Cristalli incolori, trasparenti, allungati secondo  $z$  con abito prismatico, nella maggior parte dei casi, talvolta laminari secondo (100). Le facce di tutte le forme splendono immagini nette e regolari. La ( $\bar{1}03$ ) presenta facce secondarie.

« Un piano di massima estinzione su  $\bar{1}\bar{1}0$  forma a luce bianca con  $z$  verso l'angolo piano [ $\bar{1}\bar{1}0:\bar{1}00$ ]:[ $\bar{1}\bar{1}0:\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ] un angolo di 34 circa.

« Attraverso (100) esce un'asse ottico.

« Poco solubile nell'acqua calda, si deposita da questa in belle squamette bianche, e madreperlacee pel raffreddamento, dall'alcole invece in cristalli incolori. Solubile negli altri solventi.

« Scaldata a lungo con potassa o barite non si decompone, non si combina cogli acidi e non dà reazioni apparenti coi reattivi metallici.

« La base rimasta in soluzione nell'acqua che servì alla separazione del corpo precedente, resta sotto forma di una massa vischiosa, colorata leggermente in bruno, che si consolida, rimestandola con bastone di vetro, in una massa cristallina. L'eccessiva solubilità di questo corpo in tutti i veicoli, rende malagevole la sua depurazione; per cui ho preferito di trasformarla in cloridrato, il quale essendo poco solubile nell'alcole concentrato a freddo, si può ottenere puro con alcune cristallizzazioni dall'alcole bollente. Raggiunto il punto di fusione costante a 253°, sciolto il cloridrato in piccolissimo volume di acqua e mescolai, in un imbuto a spartimento, questa soluzione con una, in eccesso, concentrata di potassa caustica, allo scopo, oltre che di mettere in libertà la base, di renderla anche meno solubile. In fatti, benchè estremamente solubile nell'acqua, soprannota al liquido alcalino, formando uno strato che si toglie agitando ripetutamente con etere. Conviene seccare la soluzione eterea diluita con alcuni bastoncini di potassa fusa, essendo la base organica molto meno solubile nell'etere anidro che in quello saturo di acqua. Alcune ricristallizzazioni dell'etere anidro caldo bastarono per una completa depurazione e raggiungere il punto di fusione costante 94°-95°.

« Questa base è solida, cristallizza dall'acqua soltanto quando la soluzione diventa siropposa. È solubile nell'etere dal quale si deposita, per lenta

evaporazione in cristalli bene sviluppati incolori, ma che all'aria effloriscono e diventano opachi. I cristalli appena tratti dall'etere fondono fra 50°-53°, ciò che rende probabile la congettura contengano dell'etere di cristallizzazione. Reagisce energicamente basica coi reattivi colorati, si combina agli acidi sviluppando calore e dando sali ben definiti e cristallizzati. Reagisce e dà precipitato:

col cloruro mercurio                      bianco;  
coll'ioduro di potassio iodurato      bruno, chiaro;  
coll'ioduro di cadmio e potassio      "      " sol. in eccesso di reattivo;  
coll'acido fosfomolibdico              giallo pallido;  
coll'acido picrico                      giallo-vivo cristallino;  
col tannino                              bianco.

*Cloridrato.* — Si ottiene direttamente trattando la base con acido cloridrico. Sale che cristallizza in cristalli scolorati e regolari da una soluzione acquosa molto concentrata, essendo assai solubile anche a freddo nell'acqua. È solubile nell'alcole concentrato a caldo, molto meno a freddo. Si porta difficilmente in soluzione in questo veicolo quando è in cristalli voluminosi ed è necessario allora bollire a lungo. Da una soluzione acquosa avendo potuto ottenerlo in cristalli regolari, questi furono esaminati dal prof. G. B. Negri il quale cortesemente mi fornì i dati seguenti:

Sistema cristallino: triclino.

a:b:c = 1.26395:1:0.55147

A = 105°,02'                      α = 75°,27'  
B = 101,55                      β = 78,42  
C = 86,04                      γ = 90,55.

Forme osservate: (100), (110), (010), (001), (111), (1 $\bar{1}$ 1)

\* I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

angoli	misurati limiti	medie	n	calcolati
100:110	52°,30' — 52°,40'	52°,35'	7	*
110:010	38,15 — 38,25	38,20	9	*
100:001	78,23 — 78,53	78,42	10	*
110:111	43,11 — 43,36	43,23	4	*
111:001	27,51 — 28,00	27,53	6	*
010: $\bar{1}$ 00	89,05 — 89,13	89,09	8	89°,05'
010:001	75,27 — 75,28	75,27 $\frac{1}{2}$	2	75,27
110:001	71,05 — 71,27	71,17	4	71,16
100:111		63,41	1	63,45
111:010		55,23	1	55,16 $\frac{1}{2}$
100:1 $\bar{1}$ 1	57,36 — 57,52	57,40	6	57,38
0 $\bar{1}$ 0:1 $\bar{1}$ 1	75,14 — 75,26	75,20	4	75,21
001:1 $\bar{1}$ 1	35,55 — 36,19	36,07	6	36,04
1 $\bar{1}$ 1: $\bar{1}$ 10		97,28	1	97,32
111:1 $\bar{1}$ 1		49,16	1	49,23.



« Cristalli incolori, trasparenti, laminari secondo (100). Eccettuata la (100), le altre pinacoidi presentano facce poco estese, specialmente le (111), (110); però le facce di tutte le forme splendono bene e danno al goniometro immagini nette e semplici. Sopra la faccia 100, a luce bianca, un piano di massima estensione forma con lo spigolo  $[100:110]$  nell'angolo piano  $[100:110]:[100:111]$  un angolo di  $72^\circ \frac{1}{2}$ .

« Attraverso (100) esce un'asse ottico.

« *Cloroplatinato*. — Questo composto si deposita sotto forma di un precipitato giallo-carico mescolando le soluzioni concentrate di cloridrato della base e di cloruro platinico. Il cloroplatinato così ottenuto è solubile nell'acqua bollente e si deposita in cristalli giallo-ranciati, brillanti, laminari. Da una soluzione acquosa per lenta evaporazione a freddo si separa in cristalli che affettano la forma prismatica colle facce striate longitudinalmente, forse perchè formati di più individui sovrapposti. In tubo capillare a  $250^\circ$  imbrunisce fortemente e a  $257^\circ$  si decompone rammollandosi ma senza liquefare.

« Le analisi della base libera hanno dato numeri che concordano colla formola  $C^{12}H^{18}O^3N^2$  più che colla formola  $C^{12}H^{20}O^3N^2$ . Per i due sali i numeri teorici sono così vicini per le due formole rispettive, che l'analisi nulla può decidere. La base libera analizzata venne seccata a peso costante nel vuoto sull'acido solforico, i due sali invece furono seccati a  $100^\circ$ .

I. 0,1778 gr. di base, diedero: 0,3936 gr. di  $CO^2$  e 0,1258 gr. di  $H^2O$ .

II. 0,1392 " " " 0,3080 gr. di  $CO^2$  e 0,0984 gr. di  $H^2O$ .

III. 0,1485 " " " 15,4 c. c. di N misurato a  $25^\circ$  e 759 m. m.

« In 100 parti:

	trovato			calcolato	
	I.	II.	III.	per $C^{12}H^{18}O^3N^2$	per $C^{12}H^{20}O^3N^2$
C	60,37	60,34	—	60,50	60,00
H	7,86	7,85	—	7,56	8,33
N	—	—	11,90	11,76	11,66

0,1568 gr. di cloridrato, diedero 0,0818 di A — g Cl.

« In 100 parti:

	trovato			calcolato	
				per $C^{12}H^{18}O^3N^2 \cdot HCl$	per $C^{12}H^{20}O^3N^2 \cdot HCl$
Cl		12,87		12,90	12,80

I. 0,1570 gr. di cloroplatinato lasciò residuo Pt 0,0351 gr.  
 II. 0,2092 gr. " " " " 0,4666 gr.  
 III. 0,1192 gr. " " " " 0,0262 gr.  
 IV. 0,2750 gr. " " " " 0,0602 gr.

« In 100 parti:

	trovato				calcolato per	calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$(C^{12}H^{18}O^3N^2)^2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$	$(C^{12}H^{20}O^3N^2)^2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$
Pt	22,34	22,27	21,97	21,89	21,96	21,92

« Le analisi del cloroplatinato I e II furono eseguite sul sale ricristallizzato dall'acqua acidulata con acido cloridrico, quelle ai numeri III e IV sul sale precipitato, lavato con alcole ed etere. Le porzioni di sale al n. I e III e quelle al n. II e IV provengono da due diverse preparazioni.

« La cantaridina reagisce colla o-fenilendiammina e colla o-toluilendiammina in modo analogo ai polichetoni. Questa reazione studiata da Netzki e Kermann <sup>(1)</sup> e da quest'ultimo più tardi sviluppata <sup>(2)</sup> ed in lavori successivi estesa a vari composti chetonici, potendo portare qualche luce sulla disposizione dei gruppi che fanno parte della molecola della cantaridina, ho ritenuto opera non inutile studiare l'azione di tutte e due le diammine.

## II. Azione della fenilendiammina.

« La cantaridina e la fenilendiammina non reagiscono bene che in soluzione acetica e perciò ho preceduto come segue.

« In un pallone con refrigerante a refluxo ho introdotto 1,96 gr. di cantaridina con 1,08 gr. di fenilendiammina e 10 c. c. di acido acetico glaciale; portai all'ebullizione che protrassi per cinque ore, tempo necessario per una completa trasformazione. Il contenuto del pallone versai in una capsula e feci evaporare tutto l'acido acetico a b. m. Rimase un residuo vischioso fortemente colorato in bruno, che per aggiunta di un po' di alcole e rimestato con un bastone di vetro si consolidò in una massa cristallina. Sciolta questa nell'alcole concentrato, vi mescolai tanta acqua in modo da ottenere un liquido lattiginoso che, abbandonato al riposo, lasciò separare e raccogliersi sul fondo del recipiente, una sostanza oleosa, bruna, che allontanai decantando il liquido, divenuto limpido, ma ancora colorato. Una nuova aggiunta di acqua determinò un nuovo intorbidamento e dopo qualche tempo la formazione di cristalli. Dopo alcune ricristallizzazioni dall'alcole e scolorando con carbone animale, ottenni un prodotto con punto di fusione costante a 163°.

« I numeri dell'analisi della sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico concordano colla formola  $C^{16}H^{16}O^2N^2$ .

I. 0,1392 gr. di sostanza hanno dato 0,3656 gr. di  $CO^2$  e 0,0764 gr.  $H^2O$ .  
 II. 0,1774 gr.       "       "       0,4644 gr. di  $CO^2$  e 0,0958 gr.  $H^2O$ .  
 III. 0,1335 gr.       "       "       12 c. c. di N misurato a 14° e 758,3 m. m.

« In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C^{16}H^{16}O^2N^2$
	I.	II.	II.	
C	71,62	71,39	—	71,64
H	6,09	6,00	—	5,97
N	—	—	10,61	10,44

(1) Ber. d. d. ch. Ges. XX, 322.

(2) Kermann, Ber. XXIII, 2446.

« Sostanza neutra ai reattivi colorati, insolubile negli acidi diluiti. Si scioglie nei solventi ordinari ad eccezione dell'acqua in cui è quasi insolubile anche a caldo. Da una soluzione alcolica si ottiene in cristalli in colori inalterabili all'aria.

### III. Azione della o-toluidindiammina.

« Coll'o-toluidindiammina ho proceduto in modo identico come colla fenilendiammina, salvo che l'ebullizione fu protratta per 7 ore prima che la trasformazione fosse completa. Anche in questo caso il residuo della evaporazione dell'acido acetico, nel cui seno si compì la reazione, è una massa bruna che si consolida col rimestamento e qualche goccia di alcole.

« La depurazione del prodotto della reazione riescì però più laboriosa che con quello precedentemente descritto. Del resto fu effettuata nell'identico modo. Il punto di fusione costante è situato a 180-181°.

« I numeri ottenuti coll'analisi corrispondono sufficientemente a quelli richiesti per la formula  $C^{17} H^{17} O^2 N^2$ .

I. 0,1384 gr. di sostanza diedero 0,3646 gr. di  $CO^2$  e 0,0834 gr. di  $H^2 O$ .

II. 0,1158 gr. " " 0,3074 gr. di  $CO^2$  e 0,0702 gr. di  $H^2 O$ .

III. 0,1716 gr. " " 14,6 c. c. di N misurato a 14° e 758,3 m. m.

« In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C^{17} H^{17} O^2 N^2$
	I.	II.	III.	
C	71,84	72,16	—	72,34
H	6,63	6,73	—	6,38
N	—	—	10,1	9,92

« L'aspetto e le proprietà di questo composto sono del tutto simili a quelle del derivato della fenilendiammina. Presenta la stessa solubilità ed insolubilità negli stessi solventi ed in fine è neutra ai reattivi colorati ».

**Chimica.** — *Sulla scissione delle ftalidi per azione degli alcali caustici.* Nota di PIETRO GUCCI <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio CANNIZZARO.

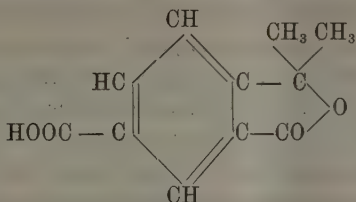
« In un lavoro eseguito in comune dal prof. Cannizzaro e da me <sup>(2)</sup>, fu ottenuto un acido monobasico della formula  $C_{11} H_{10} O_4$ .

« A quest'acido, per la sua origine, per il suo comportamento generale

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio del R. Istituto chimico di Roma.

<sup>(2)</sup> V. questi Rendiconti pag. 149.

e, più di tutto, per essersi scisso nettamente coll'azione della potassa e della soda caustica in acido isoftalico ed acetone, fu assegnata la formula di struttura



considerandolo come una dimetilftalide carbossilica, o acido dimetil-ftalid-carbonico.

« Si sa dalle ricerche di Baeyer e Burkhardt <sup>(1)</sup> che la fenolftaleina fusa con potassa si scinde in diossibenzofenone ed acido benzoico; e dalle ricerche di Hemilian <sup>(2)</sup> che l'acido difenilftalidcarbonico, pure fuso colla potassa, si scinde in benzofenone ed acido isoftalico.

« Io mi sono proposto pertanto di studiare se anche le ftalidi sostituite da radicali alcoolici si comportino realmente in modo analogo, come dal prof. Cannizzaro e da me è stato supposto attribuendo al citato acido  $C_{11}H_{10}O_4$  la formula sopra indicata.

« La dimetilftalide, essendo per la sua costituzione il composto più vicino a tale acido, è stato l'oggetto delle mie prime ricerche.

« Preparai la dimetilftalide col processo iniziato da Wislicenus <sup>(3)</sup> e applicato poi da Kothe <sup>(4)</sup>. A tale scopo ridussi l'anidride ftalica (gr. 65) pura dal p. fus. 128-129°, in polvere impalpabile e la mischiai intimamente con polvere di zinco liberata il meglio possibile dall'ossido di zinco e dall'umidità.

« Misi tale miscuglio in un pallone e vi aggiunsi gr. 130 di joduro di metile seccato col cloruro di calcio di recente fusione. Unii il pallone con un refrigerante a ricadere munito di chiusura a mercurio (la colonna del mercurio era cm. 65) e scaldai a bagnomaria per una settimana, fino a tanto cioè, come Kothe suggerisce, non rifuiva più joduro di metile. A quel punto venne rotto il pallone ed il prodotto della reazione triturato e distillato con acqua finchè passavano gocce oleose. Dal distillato potei ricavare estraendo con etere, oltre 6 grammi di dimetilftalide purissima in grossi cristalli affatto scolorati, con tutti i caratteri descritti dal Kothe e col punto di fus. a 68°; mentre il Kothe stesso dice di avere ottenuto solo 12 grammi di prodotto puro da 200 gr. di anidride ftalica.

(1) Ber. XI, 1299.

(2) Ber. XIX, 3068.

(3) Ber. XVII, 2178.

(4) Ann. 248, 56-59.

« Introdussi la dimetilftalide così preparata (gr. 2) e seccata nel vuoto, in una stortina con circa 5 gr. di soda caustica pura e un poco d'acqua, tanto da avere una soluzione omogenea, e poi scaldai lentamente a bagno d'olio fino a 200°. Distillò la più gran parte dell'acqua, rimanendo un residuo solido, perfettamente bianco. Durante questa distillazione non si avvertì odore di sorta. A questo punto unii la stortina con un piccolo collettore tubulato, comunicante per mezzo di una bolla ad acqua e di un tubo a sviluppo di gas, con una campanella capovolta e ripiena d'acqua. Raffreddai con ghiaccio e sale il collettore e con ghiaccio la bolla. Ciò fatto sostituii al bagno ad olio uno di lega di stagno e piombo e gradatamente andai aumentando il riscaldamento. Intanto continuava a distillare dell'acqua e quando la temperatura del bagno fu verso i 250°, comparvero lungo il collo della stortina strie di liquido con minutissime gocce oleose; quando la temperatura del bagno fu verso i 300°, cessò ogni segno di reazione e rimase nella stortina un residuo gialliccio di aspetto omogeneo. Non si svolse mai gas.

« Il liquido del collettore mandava spiccatissimo l'odore dell'acetone e ridistillato in presenza di carbonato potassico secco, mostrò il punto di ebollizione fra 57-59°, si combinò col bisolfito di sodio svolgendo forte calore e riottenuto dalla combinazione bisolfitica per distillazione con acqua e carbonato sodico, dette coll'aldeide ortonitrobenzoica e soda caustica diluitissima l'indaco azzurro <sup>(1)</sup>.

« Non resta dunque dubbio che tale prodotto fosse acetone.

« La materia oleosa era in quantità piccolissima ed aveva l'odore di quella materia oleosa che si forma sempre quando si prepara l'acetone anche cogli acetati purissimi.

« Il residuo della storta fu ripreso con acqua, in cui si sciolse completamente, ed il soluto fu acidulato con acido cloridrico che dette luogo ad un abbondante precipitato bianco. Estrassi con etere e disciolsi il residuo eterico nell'acqua bollente; decolorai con carbone animale e feci raffreddare. Si separò una materia bianchissima voluminosa in lamelle cristalline che raccolsi su filtro, lavai con acqua fredda e seccai nel vuoto. Fondeva a 121-121,5° come l'acido benzoico purissimo e come questo sublimava in lamelle e prismi lucenti ed untuosi al tatto. I vapori possedevano quell'odore proprio dei vapori di acido benzoico, odore irritante che provocava la tosse. Scaldato con calce dette benzina.

« Pesava gr. 1,01. Dalle acque madri, estraendo con etere, potei ricavare altro acido benzoico che in tutto arrivò a formare gr. 1,21 (quant. teor. per gr. 2 di dimetilftalide gr. 1,50).

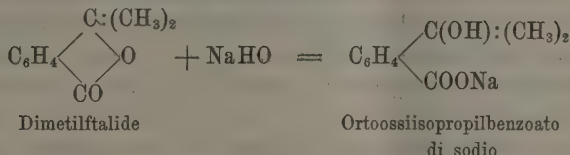
« Mi sembra dunque dimostrato che la dimetilftalide nelle condizioni descritte si scinde nettamente in acetone ed acido benzoico. Questa maniera di

(1) Penzoldt Fr. 24, 149.

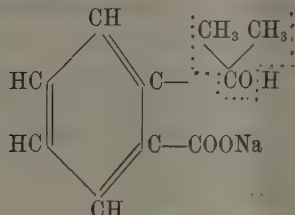


scissione, conferma la formula di struttura data dal prof. Cannizzaro e da me al surricordato acido  $C_{11}H_{10}O_4$ , corrispondendo perfettamente alla costituzione già assegnata alle ftalidi.

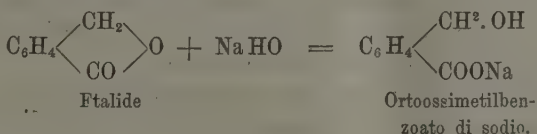
« Il Kothe facendo agire la potassa concentrata sulla dimetilftalide alla temperatura del bagnomaria (1), ottenne il sale potassico dell'acido ortoossisopropilbenzoico  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH):(CH_3)_2 \\ COOK \end{smallmatrix}$  la cui formazione servì a dimostrargli la natura lattonica e con ciò la costituzione asimmetrica della dimetilftalide: quindi si può ammettere che anche colla soda si formi dapprima il sale analogo secondo la seguente equazione:



e che questo si scinda poi in acetone e benzoato alcalino secondo lo schema



« Trattai la ftalide semplice con idrato sodico in modo eguale a quello sopra descritto; ma non ottenni l'acido benzoico e l'aldeide formica come avrebbe dovuto avvenire se la scissione si facesse come nella dimetilftalide: ottenni bensì acido ftalico in quantità, si può dire, teorica e idrogeno puro. In questo caso dunque è avvenuto che il gruppo alcoolico primario formatosi nella prima fase della reazione



in luogo di distaccarsi, è diventato gruppo carbossilico.

« L'acido ftalico lo riconobbi perchè scaldato si scisse in acqua e nella sua anidride la quale fondeva esattamente a  $128^\circ$  e colla resorcina dava la resorcinfaleina.

« Continuerò l'esperienze colle altre ftalidi alchiliche, sperimentando anche l'azione dell'idrato di potassio. ».

(1) Ann. 248, 59-60.

**Chimica.** — *Sulla struttura fumaroide e maleinoide di alcuni derivati della santonina.* Nota di G. GRASSI-CRISTALDI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

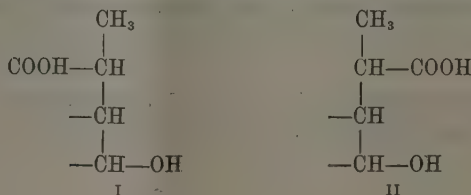
« La grande analogia esistente tra le Iposantonine ed i Santononi, e quella ancor più evidente tra i rispettivi ossi-acidi corrispondenti, mi ha fatto supporre fin da principio che i Santononi siano il risultato dell'unione di due identici residui iposantoninici, legati insieme per mezzo dell'atomo di carbonio che nella santonina è in forma cetonica.

« La trasformazione degli acidi santononico ed isosantononico, per eliminazione degli elementi dell'acqua, nell'Iso-santonone, dice chiaramente che questo lattone è la forma di combinazione *stabile*, come è la stabile quella dell'Iso-iposantonina, analogamente generata dagli acidi iposantononico ed iso-iposantononico.

« Inoltre, il fatto notevole che per azione dell'acido cloridrico e dell'alcool metilico tanto sul Santonone, quanto sull'Iso-santonone, si genera lo stesso etere metilico e, per conseguenza, lo stesso acido corrispondente, reazione che trova il perfetto riscontro nella genesi dell'acido biidro-santinico dall'Iposantonina o dall'Iso-iposantonina, dice pure chiaramente che la causa della trasformazione del Santonone nell'Isosantonone e dell'Iposantonina nell'Iso-iposantonina debba risiedere in quel gruppo di atomi di carbonio costituenti la concatenazione lattonica; e che, eliminato l'ossidrilico alcoolico, cessi questa causa di trasformazione dell'uno nell'altro isomero.

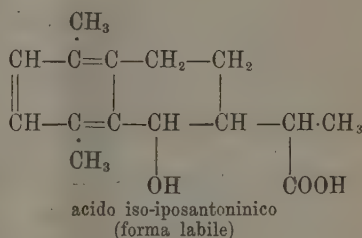
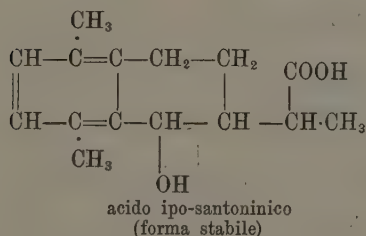
« Ora, dallo studio delle proprietà degli acidi iposantononico e santononico, risulta che essi sono stabili al punto che il primo perde gli elementi dell'acqua a 100° e l'altro alla temperatura di fusione (215°); mentre invece gli acidi iso-iposantononico ed iso-santononico si trasformano nel corrispondente lattone a temperatura ordinaria ed in poche ore. La interpretazione più facile che si presenti per spiegare questo loro comportamento, si è quella di ammettere che nei primi ossi-acidi la distanza tra l'ossidrilico alcoolico ed il carbossile sia maggiore di quella esistente nei secondi, pur mantenendosi la posizione relativa atta alla eliminazione dell'acqua.

« In altri termini, limitandoci alla considerazione di quel gruppo di atomi di carbonio impegnati nella concatenazione lattonica, nella forma stabile si può ammettere che abbiano la disposizione I, e in quella labile la II.

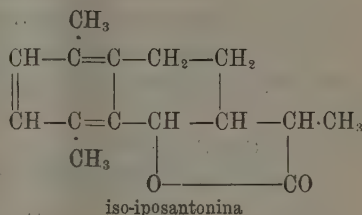
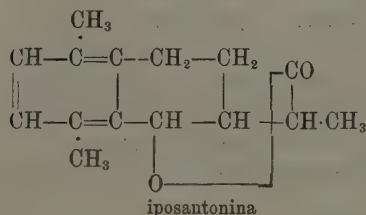


« Dove nella I il carbossile può trovarsi nello stesso piano dell'ossidrile alcoolico e dalla parte opposta, oppure su un piano che faccia un dato angolo con quello in cui sta l'ossidrile; nella II invece si troverebbe nello stesso piano e dalla stessa parte in cui trovasi il detto ossidrile.

« Allora, considerando dapprima i composti più semplici, gli acidi iposantoninico ed iso-iposantoninico, senza ricorrere alla rappresentazione ciclica, e prescindendo anche dalla loro configurazione nello spazio, potrebbero scriversi così:



e i lattoni corrispondenti quindi sarebbero:



Talchè la trasformazione dell'acido iposantoninico in Iso-iposantonina si spiegherebbe facilmente, ammettendo che il carbossile dapprima faccia una rotazione attorno al carbonio cui sta legato su un piano perpendicolare al piano del foglio della carta e poscia avvenga la chiusura lattonica della catena. Il fatto che dall'Iso-iposantonina o dall'acido iso-iposantoninico non si è potuti finora pervenire all'Iposantonina, resterebbe così evidente da per sè, in quanto che prima che il carbossile faccia la detta rotazione in senso inverso, già si trova nella posizione più favorevole per eliminare gli elementi dell'acqua con l'ossidrile alcoolico.

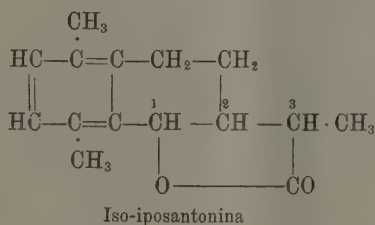
« E servendomi della nomenclatura proposta da Baeyer<sup>(1)</sup>, chiamerei *fumaroide* la forma di combinazione adottata per l'acido iposantoninico, e *maleinoide* quella adottata per l'acido iso-iposantoninico. Estendendo quindi queste

(<sup>1</sup>) Annalen, 245, p. 103.



mente deve avvenire, come si è detto nel lavoro fatto in comune con Gucci, una trasposizione molecolare.

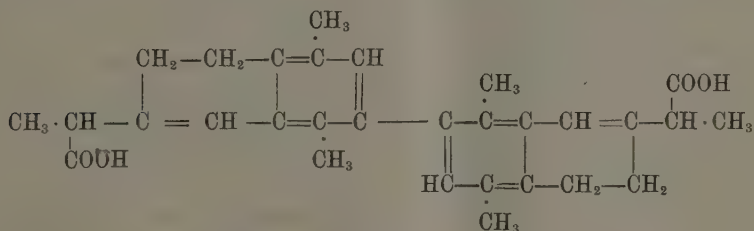
« Ma v'ha di più. Nelle Iposantonine e, per conseguenza, nella santonina, la formola di costituzione proposta dal prof. Cannizzaro e confermata dalle esperienze eseguite da me e da Gucci, non presenta alcun piano di simmetria, e conduce alla considerazione di tre atomi di carbonio dissimetrici segnati cogl'indici 1, 2, 3.



Di questi tre atomi di carbonio, in seguito all'azione dell'acido cloridrico, due perdono la dissimetria, e precisamente quelli cogl'indici 1, 2, e ne resta un terzo che impartisce l'attività ottica agli acidi biidro-santinico e santinico <sup>(1)</sup>.

« Nel Santonone ed Iso-santonone abbiamo per conseguenza sei atomi di carbonio dissimetrici e la formola di costituzione condurrebbe a pensare che, essendo l'una metà eguale all'altra, costituirebbe un sistema di due forme enantiomorfe o simmetriche in rapporto ad un piano e che vi sarebbe la possibilità di incontrarsi con derivati inattivi.

« Non volendo quindi ammettere la enantiomorfia tra le due metà della formola di costituzione, potremmo rappresentare, senza sviluppare tutta la formola stereo-chimica, col seguente schema, ad esempio, l'ac. bis-diidro-santinico :



« Naturalmente le due metà possono stare sullo stesso piano o su due piani facenti un dato angolo ».

P. B.

(1) Memoria citata pag. 35.





# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 2 ottobre 1892.*

---

**Fisica.** — *Descrizione di alcune nuove pompe a mercurio.* Nota di G. GUGLIELMO <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio BLASERNA.

« Affinchè una pompa a mercurio produca la massima rarefazione occorre evidentemente: 1° che venga impedita assolutamente l'entrata dell'aria esterna; 2° che nell'interno della pompa non si sviluppino vapori o gaz; 3° che l'aria che si è aspirata dal recipiente ove si vuol fare il vuoto venga scacciata totalmente; perciò è necessario che essa venga scacciata non già direttamente nell'atmosfera, ma bensì in un vuoto più o meno perfetto. Se si volesse scacciare quest'aria nell'aria atmosferica, occorrerebbe comprimerla finchè la sua pressione fosse appena superiore all'atmosferica ed allora il suo volume diventerebbe così piccolo, (almeno nell'ultimo stadio della rarefazione) che facilmente una proporzione notevole ne rimarrebbe aderente al vetro, o in qualche cavità anch'è minima.

« È utilissimo inoltre poter misurare col metodo di Mac-Leod la pressione dell'aria residua quando essa è così piccola da non poter essere direttamente misurata col solito manometro.

« Nelle seguenti tre pompe, credo che tutti questi scopi siano raggiunti con maggior sicurezza che non nelle altre numerose forme di pompe e con una semplicità di gran lunga maggiore.

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto fisico dell'Università di Sassari.

« 1. La figura 1 rappresenta la 1<sup>a</sup> di queste pompe.

« In A è rappresentato il pallone fisso, di vetro, con due tubature l'una al disopra l'altra al disotto. La prima termina con un robinetto a tre vie *a* che può far comunicare il pallone, a sinistra con un palloncino B contenente acido solforico e col recipiente T dove si vuol fare il vuoto, a destra con un tubo leggermente inclinato all'insù pel quale si scaccia l'aria.

« La tubatura inferiore si ricurva all'insù, presenta superiormente un rigonfiamento C e termina con un robinetto a tre vie *b* simile al primo. In questo tubo viene a saldarsi, un po' al disotto del rigonfiamento C, il tubo di destra del robinetto *a*, ed alla fine della curvatura è saldato un tubo in cui si adatta il solito tubo di gomma lungo circa 1 metro di cui l'altra estremità è adattata al pallone mobile D. È bene che questo abbia una capacità di poco superiore a quella del pallone A, ed è bene ma non necessario che un altro tubo di gomma riunisca la tubatura superiore del pallone D, colla tubatura inferiore del robinetto *b*, come vedesi nella figura.

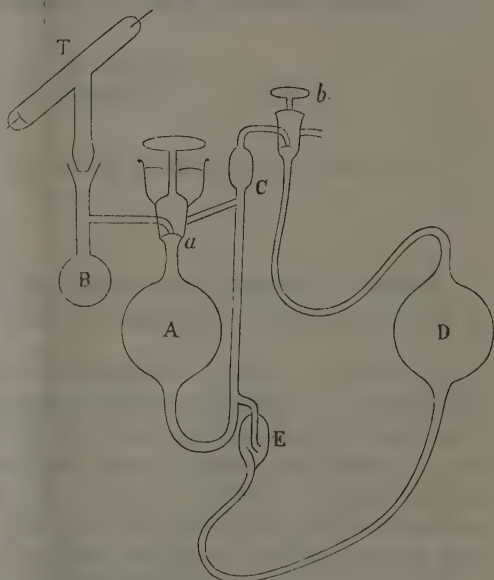


FIG. 1.

« È pure molto utile, sebbene non assolutamente necessario, che il tubo di vetro in cui si adatta il tubo di gomma al disotto del pallone A, presenti una camera E, simile a quella introdotta da Buntén nei barometri di Gay-Lussac, per

trattenere l'aria che si sviluppa dal tubo di gomma e che si può scacciare di tanto in tanto senza farla pervenire nel pallone A che costituisce il corpo di pompa.

« Il modo d'operare è il solito, abbassando e sollevando il pallone mobile, si fa innalzare e abbassare il livello del mercurio nel pallone e disponendo convenientemente i robinetti si aspira l'aria dal recipiente T e la si scaccia dal pallone A nel rigonfiamento C e di lì sollevando ancora il pallone mobile nell'atmosfera. Se si fa uso del secondo tubo di gomma, allorché si solleva il pallone mobile, si forma in questo un vuoto più o meno perfetto, e l'aria viene scacciata dal pallone A nel rigonfiamento C e di lì nel vuoto

del pallone mobile. Abbassando questo e mettendolo per mezzo del robinetto *b* in comunicazione coll'atmosfera, l'aria viene poi scacciata dal pallone D nell'atmosfera.

« Allorchè la rarefazione ottenuta è già grande e la quantità d'aria che si scaccia è sufficientemente piccola, non occorre scacciare quest'aria dal rigonfiamento C nell'atmosfera o nel pallone D; basta dunque far innalzare il mercurio nel pallone A fino un poco al disopra del rubinetto *a*, e solo di tanto in tanto converrà sollevare il pallone mobile finchè il mercurio abbia scacciato l'aria accumulatasi in C, nell'atmosfera o nel pallone D.

« Venendo ora ad indicare l'utile delle varie particolarità di questa pompa, è evidente anzi tutto che il robinetto a tre vie *a* rappresentato nella figura è certamente preferibile a quelli comunemente usati, perchè l'aria esterna in esso, non può penetrare che da un lato solo, ed inoltre perchè anche questo lato può essere difeso da uno spesso strato di mercurio. Si potrebbe anche, usando un robinetto della forma rappresentata nella figura 2, difendere il lato esterno del robinetto con uno strato di mercurio sormontato da uno spazio vuoto difeso a sua volta da uno strato di mercurio, ma non credo ciò necessario se la parte smerigliata del robinetto è sufficientemente alta. Si potrebbe anche usare quella specie di robinetti in cui i due tubi laterali trovansi a diversa altezza, i quali hanno il pregio di impedire meglio la comunicazione fra essi tubi, ma ritengo anche ciò quasi affatto superfluo perchè in entrambi i tubi si trova il vuoto.

« In tutte le numerose forme di pompe di Geissler, al disotto del pallone fisso A trovasi un lungo tubo di vetro, talora di ferro, all'estremità inferiore del quale si adatta il tubo di gomma. Questo tubo di vetro che rende la pompa assai meno maneggevole, ha per iscopo d'impedire che il tubo di gomma venga a trovarsi ad una pressione interna molto piccola, come avverrebbe se esso fosse adattato immediatamente al disotto del pallone fisso, tutte le volte che in questo pallone vi fosse un vuoto più o meno perfetto. In tali condizioni il tubo di gomma lascerebbe sviluppare una quantità non piccola di gaz che renderebbe inutile l'azione della pompa.

« Però, sebbene il lungo tubo di vetro elimini questo inconveniente, esso non esclude la possibilità che ad ogni colpo di pompa un po' d'aria venga trascinata dal mercurio sia per effetto di adesione, sia a causa della superficie porosa e scabrosa del tubo di gomma. Vedesi difatti che in tutte le buone pompe di Sprengel v'è una disposizione destinata a privar d'aria il mercurio.

« Nella pompa suddescritta sono evitati questi inconvenienti con vantaggio anzichè con danno della maneggevolezza della pompa. Il tubo al disotto del pallone fisso A, essendo ricurvo all'insù ed il tubo di gomma essendo innestato al disopra della curvatura, quel poco di gaz, sia sviluppatosi dal tubo di gomma che trascinato dal mercurio, non può penetrare nel pallone fisso,

poichè esso a causa della sua piccola densità sarà spinto all'insù e non potrà quindi superare la curvatura sottostante.

« La camera di Bunten giova anch'essa ad impedire che questo gaz penetri nel pallone, tuttavia la sua precipua utilità apparirà in seguito, a proposito della misura della tensione dell'aria residua.

« La terza condizione di una buona pompa è anch'essa soddisfatta, giacchè l'aria che si è aspirata dal recipiente ove si vuol fare il vuoto viene scacciata non già direttamente nell'atmosfera, ma bensì nel bulbo C dove si ha già un buon vuoto. Questo vuoto può anzi esser reso facilmente ottimo e quale può ottenersi da una buona pompa a mercurio perchè l'aria esterna non può penetrare, l'aria trascinata dal mercurio è trattenuta dalla disposizione di Bunten, e perchè l'aria che si vuol scacciare può essere scacciata a sua volta non nell'atmosfera, ma in un vuoto discreto. Per ottenere quest'ultimo scopo basta porre in comunicazione mediante un secondo tubo di gomma la tubulatura superiore del pallone mobile D colla tubulatura inferiore del robinetto *b* come vedesi nella figura. Allorchè il mercurio sale nel pallone A e nel tubo adiacente, esso scende nel pallone D lasciandovi un vuoto nel quale viene scacciata attraverso il robinetto *b*, la minima quantità d'aria che dal pallone fisso A era stata spinta nel bulbo C.

« In tal modo adunque si può in C ottenere un ottimo vuoto, quale è possibile ottenere colle migliori pompe a mercurio, e si ha la massima sicurezza che l'aria che si vuol scacciare dal pallone venga effettivamente scacciata in totalità. Tuttavia questo secondo tubo di gomma non è assolutamente indispensabile e potrà essere messo in uso o no a seconda dei casi; esso è specialmente utile quando si vogliano scacciare piccole quantità di vapori che difficilmente potrebbero essere mandati direttamente nell'atmosfera perchè si liquefarebbero e resterebbero aderenti al vetro. Invece nel pallone mobile avrebbero spazio sufficiente per impedirne la liquefazione; ivi non sono d'altronde dannosi, e possono essere di lì scacciati facilmente nell'atmosfera, mescolati con aria.

« Un altro vantaggio della pompa suddescritta è quello di indicare ad ogni colpo di pompa la pressione dell'aria residua, con molta esattezza. Se questa pressione è di qualche millimetro o centimetro di mercurio, essa è misurata direttamente dalla differenza di livello del mercurio nel tubo sottostante al pallone A e nel tubo adiacente. Se invece la pressione è così piccola da non poter essere misurata direttamente nel modo ora indicato, possiamo misurarla facilmente col metodo di Mac-Leod. Allorchè si solleva il pallone mobile mantenendo chiusi i robinetti *a* e *b*, (ossia essendo interrotta nei medesimi ogni comunicazione fra le diverse vie) il mercurio salendo in A riduce notevolmente il volume dell'aria ivi rinchiusa e ne aumenta proporzionalmente la pressione, mentre nel tubo adiacente, grazie al rigonfiamento C, il volume varia di poco quindi la pressione rimane sensibilmente la stessa



ossia nulla. La differenza di livello del mercurio nei due rami misura dunque la pressione cercata moltiplicata per il rapporto fra il volume iniziale e quello attuale dell'aria del pallone A.

« È da notare che se si fa giungere il mercurio fino alla base inferiore del maschio del robinetto *a*, il volume dell'aria pur rimanendo determinato con sufficiente esattezza è enormemente ridotto, e quindi la sua pressione sarà aumentata in ugual proporzione e quindi sarà possibile di misurare con discreta esattezza pressioni straordinariamente piccole. È pure da notare che anche la pressione dell'aria così ridotta a volume relativamente minimo può essere misurata con molta esattezza, giacchè la tubulatura del pallone A ed il tubo adiacente avendo diametri abbastanza grandi ed uguali, e trovandosi il mercurio in entrambi in condizioni simili, l'errore di capillarità è trascurabile.

« Misurata la pressione nel modo indicato l'aria può esser scacciata nella solita maniera, e questa misura non richiede altra operazione supplementare all'infuori della lettura.

« Dalla descrizione e dalle considerazioni precedenti risulta evidentemente che la pompa ora descritta è di piccole dimensioni, facilmente maneggevole e trasportabile, facile da costruirsi e da spedire, e di poco costo.

« Risulta pure evidentemente che è assolutamente impedito l'ingresso dell'aria esterna o di altri gaz svoltisi dal tubo di gomma, che l'eliminazione dell'aria aspirata è assicurata completamente, e che la pressione per quanto minima dell'aria residua è facilmente misurabile.

« Si potrebbe muovere qualche obiezione all'uso dei robinetti, dubitando che essi non impediscano del tutto l'ingresso dell'aria e che la presenza del grasso sia nociva perchè sviluppi vapori.

« Riguardo al primo dubbio dirò che ho ottenuto ottimi risultati con robinetti ordinari, piuttosto mediocri che buoni, e che quindi con un robinetto costruito con un po' di cura speciale, l'inconveniente temuto può considerarsi come assolutamente eliminato. Osserverò inoltre che lo strato di mercurio che copre il robinetto impedisce ancora l'ingresso dell'aria, e che la forma di robinetto con mercurio e vuoto, l'impedirebbe ancor meglio se ve ne fosse bisogno.

« Riguardo al dubbio che il grasso possa emettere vapori e quindi diminuire il grado di rarefazione reale, osserverò che avendo avuto abbastanza lungamente occasione di sperimentare con una pompa di Töpler-Hagen senza robinetti, e con pompe a robinetti, ottenni da entrambe uguali risultati. D'altronde non sarebbe difficile privare il grasso delle parti più volatili, o preparare un qualche grasso speciale che non dia vapori sensibili.

« La pompa che ho costruito, come essa si comporta in pratica, ha 32 cm. di altezza e 25 di larghezza, fatta eccezione del sostegno con corsoio per sollevare ed abbassare il pallone mobile. Il pallone A di circa 350 cm.<sup>3</sup> ed il tubo adiacente, sono fissati su una faccia di una tavoletta di legno verti-

cale, la quale a sua volta è fissata nel mezzo di una tavoletta orizzontale di 30 cm. di lato, la quale serve di piede. Sull'altra faccia della tavoletta verticale è fissata un po' verso il basso una tavoletta forata che serve di sostegno al pallone mobile, quando la pompa non si adopera o la si vuol trasportare. Provisoriamente la pompa può essere anche sostenuta da un sostegno Bunsen con quattro morsette, una che tiene sotto il pallone fisso, due attorno ai robinetti, e la quarta per sostenere il pallone mobile. Volendo far il vuoto colla pompa, si mette il pallone mobile su un corsoio che mediante puleggia e fune si può sollevare e abbassare, come usasi per la pompa di Bessel-Hagen. Non è necessario che la corsa del pallone mobile sia molto grande.

« Con questa pompa ottenni con la massima facilità e prontezza una rarefazione tale da impedire il passaggio della scarica elettrica, mentre gli elettrodi avevano una superficie piuttosto ampia (ciò che facilita il passaggio della scarica) ed erano caricati mediante una piccola macchina Wimshuret in modo da dare nell'aria una scintilla di 1,5 cm. fra elettrodi di circa 1 cm. di diametro.

« 2. *Modificazioni alla pompa di Töpler.* — La disposizione per privar d'aria il mercurio e quella per utilizzare il vuoto che si forma nel pallone mobile allo scopo di facilitare l'eliminazione delle ultime bolle d'aria, possono essere introdotte utilmente in quasi tutte le pompe costruite secondo il principio di quella di Geissler.

« La pompa di Töpler p. es. perde così gl'inconvenienti che derivano appunto dalla difficoltà di scacciare le ultime bolle d'aria, dall'aria trascinata dal mercurio e dalle dimensioni incommode.

« La fig. 2 rappresenta la pompa così modificata:

« Il tubo *a* per cui viene scacciata l'aria che nelle pompe di Töpler deve esser lungo circa 85 cm. per impedire all'aria esterna di entrare; qui può essere corto quanto si vuole. Esso pesca in un pozzetto con mercurio, il qual pozzetto è congiunto mediante un tubo di gomma con robinetto scaricatore col tubo superiore del pallone mobile. In tal modo l'aria viene scacciata non già nell'

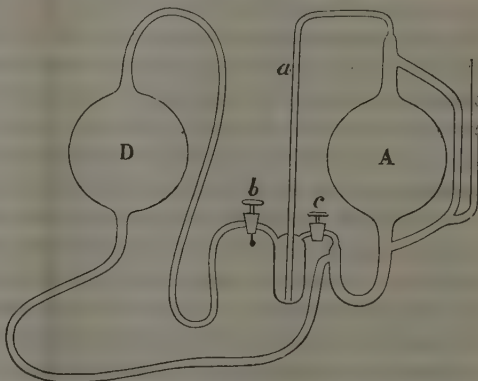


FIG. 2.

l'atmosfera, ma bensì nel pallone mobile ove s'è formato un discreto vuoto.

« Il lungo tubo al disotto del pallone fisso è soppresso per le ragioni già addotte; il tubo invece è ricurvo e comunica coll'intermezzo d'un robi-

netto colla parte superiore del pozzetto. Il tubo di gomma, è adottato nel modo già descritto; l'aria che si sviluppa dal tubo di gomma, quella trascinata dal mercurio, non possono andare all'ingiù nella curvatura, ma si raccolgono alla parte superiore del tubo, di dove, quando occorra, si fanno andare nel pozzetto e poi nel pallone, aprendo i robinetti.

« Finalmente il tubo di comunicazione col recipiente ove si vuol fare il vuoto, nelle pompe di Töpler deve essere ancora lungo più di 76 cm. mentre nella pompa modificata esso può essere assai più corto, per ciò che l'aria che si vuole scacciare non venendo compressa che assai poco, il livello del mercurio nel tubo in questione non è mai molto più alto che nel pallone fisso.

« In conclusione, oltre alla maggiore sicurezza di poter ottenere un ottimo vuoto, si ha il vantaggio che mentre la pompa di Töpler è alta 2,30 cm., quella da me modificata è alta solo circa 30 cm.

« Il modo d'operare è facile ad immaginare, e poco differisce da quello che serve per le pompe di Töpler. Supposto il pallone mobile in basso e pieno di mercurio, si fa comunicare il pallone mobile e quello fisso mediante il robinetto e si solleva il pallone mobile. Il mercurio sale, chiude la comunicazione col recipiente T e spinge l'aria nel pallone mobile; quando il mercurio ha scacciato tutta l'aria, si gira il robinetto di 45° in modo da interrompere qualsiasi comunicazione e si abbassa il pallone mobile. Il mercurio si abbassa, l'aria dal recipiente T, gorgogliando attraverso il mercurio, va nel pallone fisso.

« È noto che siccome il mercurio proiettato con violenza minacciava la rottura del pallone, Bessel-Hagen ha saldato il tubo di comunicazione col tubo T non direttamente al disotto del pallone, ma in un tubo a forma d'elsa, lungo il quale il mercurio viene proiettato con minor violenza.

« Quando si giudica che l'aria nel pallone fisso abbia raggiunto una pressione un po' maggiore dell'atmosferica, la si scaccia nell'atmosfera mediante il robinetto che subito dopo viene richiuso, e si ricominciano le operazioni già descritte.

« È essenziale di notare che il robinetto *b* deve esser chiuso (ossia con ogni comunicazione interrotta) mentre si abbassa il pallone mobile, e la comunicazione coll'atmosfera deve essere permessa solo quando l'aria interna ha una pressione un po' maggiore dell'atmosferica. Stabilendo la comunicazione troppo presto, il mercurio potrebbe esser proiettato nel tubo T. Questo robinetto deve pure esser chiuso in principio della corsa ascendente del pallone mobile. Stabilendo troppo presto la comunicazione fra questo ed il pozzetto, il mercurio potrebbe esser spinto nel pallone fisso, nel quale entrerebbe anche un po' d'aria. Quando però s'è ottenuta già una buona rarefazione e la quantità d'aria che si scaccia è piccola, il robinetto si può lasciare sempre in modo da stabilire la comunicazione fra il pozzetto ed il pallone mobile.

« Il robinetto *c* deve rimanere sempre chiuso; quando il gaz raccolto

al disotto di esso è in troppa gran quantità, si apre per un poco il robinetto e si solleva il pallone mobile in modo da far andare questo gaz nel pozzetto e quindi nel pallone mobile.

« Si potrebbe obiettare che in questa pompa v'hanno due robinetti i quali potrebbero recar danno al buon funzionamento della pompa, sia non impedendo completamente l'entrata dell'aria, sia producendo vapori di sostanze grasse. È però da notare che sia l'aria che i vapori si svilupperebbero fuori del pallone fisso ove non potrebbero mai penetrare. Potrebbe tuttavia avvenire che il mercurio attraversando i robinetti venisse inquinato dal grasso, ed una parte minima di questo venisse trascinato allo stato solido nell'interno del pallone. Anche ciò si potrà evitare, avendo cura di non far giungere mai il mercurio fino ai robinetti; per guarentirsi anche meglio, basterà porre da una parte e dall'altra dei robinetti uno strato spesso di lana di vetro o cotone compresso, in modo da lasciar passare facilmente l'aria e difficilmente il mercurio.

« 3. *Modificazioni alla pompa di Sprengel.* — Nel 1890 descrissi una nuova forma di pompa, la quale pur essendo di poco più complicata di quella di Sprengel, presenta i vantaggi delle forme più complicate. Ho introdotto in questa pompa altre modificazioni le quali sopprimono il robinetto e quindi escludono la possibilità che l'aria possa entrar nella pompa per difetto del robinetto o del grasso, oppure che questo dia vapori che nocerebbero alla rarefazione che si vuole ottenere.

« L'imbuto, invece di esser semplice come nella pompa primitiva di Sprengel, è composto d'un pallone A alla cui parte superiore è saldato o cementato un imbuto B; può esser utile che il collo del pallone penetri un poco nel corpo dell'imbuto, per evitare che bolle d'aria relativamente grandi possono esser trascinate scorrendo sul vetro nel pallone sottostante.

« Il pallone può esser chiuso in fondo da un tappo smerigliato di vetro, di ferro, oppure, come ha consigliato Raoult <sup>(1)</sup>, di avorio, il quale tappo è tenuto da un'asta che si può sollevare o abbassare girando la testa *a* in una madrevite fissata alla parte superiore dell'imbuto. Questo *a* sua volta può esser chiuso in fondo da un tappo che è attraversato dall'astina *a* che vi scorre a sfregamento dolce, e che è tenuto anch'esso da un'asta o manico.

« Al disotto del pallone trovai, come di solito, il tubo di vetro lungo m. 1,20 a 1,50 e di 2 mm. circa di diametro, il quale presenta alla parte superiore una camera cilindrica C in cui è saldato lateralmente il tubo che conduce al recipiente dove si vuol fare il vuoto. In questa pompa, però, il tubo suddetto è saldato alla parte inferiore della camera e ripiegato all'insù per lo scopo indicato in seguito.

« Finalmente il tubo verticale può essere chiuso in fondo da apposito

(<sup>1</sup>) Ann. de chimie XX, 1890, p. 303.



tappo, oppure in un punto qualsiasi da un robinetto in cui il foro del maschio abbia un diametro uguale a quello interno d'esso tubo.

« Per far agire la pompa si riempie pallone e imbuto di mercurio, si tiene un po' sollevato il tappo anulare e si regola la posizione dell'astina *a* in modo d'avere una velocità conveniente nell'efflusso del mercurio. Questo, cadendo, produce il vuoto nel modo solito e quando la pressione dell'aria residua è di pochi centimetri si abbassa il tappo anulare.

« Allora il mercurio che effluisce dal pallone vi lascia un buon vuoto, per effetto del quale l'aria aderente al vetro e al mercurio si sviluppa, oppure forma bolle così grosse da non poter essere trascinate nell'interno della pompa, ed il nuovo mercurio che si fa pervenire sollevando un poco il tappo e poi richiudendo, si priva in esso vuoto dell'aria trascinata meccanicamente.

« Nella pompa di Rood v'è una disposizione simile; sotto l'imbuto trovasi una bolla in cui il mercurio si priva d'aria e poi, continuando nella sua caduta, fa il vuoto nel modo solito.

« Però questa bolla non essendo chiusa in fondo nè da tappo nè da robinetto trovasi in realtà in comunicazione coll'interno della pompa, salvo che per uno strato di mercurio; quindi l'aria di cui si è privato il mercurio non può esser scacciata se non attraverso tutta la pompa, ossia facendola penetrare anche nel recipiente dove si vuol fare il vuoto.

« Si può anche facilmente determinare la pressione minima dell'aria residua, col metodo del provino di Mac-Leod; basta chiudere il tubo col tappo o col robinetto e lasciare effluire lentamente il mercurio dal pallone. Il livello del mercurio nel tubo sale, arriva alla camera, chiude la comunicazione fra la camera e il tubo laterale e sale ancora nella camera riducendo il volume del gaz rinchiusovi e quindi aumentandone proporzionalmente la pressione, mentre nel tubo laterale che comunica col recipiente dove si vuol fare il vuoto, il volume varia di poco e quindi anche la pressione varia di poco ossia rimane approssimativamente nulla. Quindi il dislivello del mercurio nella camera e nel tubo adiacente è uguale (salvo alcune correzioni piccole e facili) alla pressione cercata moltiplicata per il rapporto fra il volume dell'aria rinchiuso inizialmente nella camera ed il volume finale ».

**Fisica terrestre. — *Sopra un nuovo registratore di terremoti a doppia velocità.*** Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Corrispondente P. TACCHINI.

« Nel 1889 <sup>(1)</sup> richiamai l'attenzione dei sismologi sull'importanza che può avere un registratore, il quale in tempo di calma sismica faccia svolgere una zona di carta con velocità relativamente piccola al di sotto degli

<sup>(1)</sup> Rend. della R. Acc. dei Lincei. Vol. V, 2 giugno 1889, pag. 788.



stili di un sismometrografo; ed al sopraggiunger di una scossa faccia da sè stesso aumentare la velocità della carta, allo scopo di ottenere il diagramma particolareggiato del movimento del suolo; e cessato il terremoto, possa pure da sè stesso far ritornare la carta alla primitiva velocità. Feci allora conoscere il principio sul quale poteva esser fondato un simile strumento, e diedi di questo anche una sommaria descrizione, riservandomi a modificarlo ne' suoi particolari qualora si fosse voluto costruirlo. Ritengo che il registratore, come fu in quel tempo ideato, avrebbe potuto funzionare abbastanza bene e sarebbe riuscito anche poco complicato; ma per varie ragioni si dovè ritardare la sua costruzione. Nel triennio decorso non ho mancato di pensare se, pur raggiungendo lo stesso scopo, non si potesse semplificare ulteriormente l'apparecchio, e rimuovere nello stesso tempo qualche difetto inerente alla primitiva forma. Credo di aver raggiunto finalmente l'intento, poichè il nuovo registratore, che oggi sottopongo all'Accademia, è molto più semplice dell'altro; e da esperienze già fatte sopra un modello risulta che esso funziona assai bene e soddisfa a tutte le condizioni richieste. Questo primo modello è stato costruito sotto la mia direzione presso l'Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica dal meccanico sig. L. Bianchi; ed io sono grato al chiarissimo prof. P. Tacchini direttore dell'Ufficio, per aver continuato ad interessarsi al perfezionamento di questo apparecchio, destinato a rendere grandi servigi alla sismologia.

« La fig. 1 mostra il registratore veduto di faccia, mentre la fig. 2 lo fa vedere di fianco. L'organo principale dello strumento è il cilindro orizzontale C, che colla sua rotazione ora lenta ed ora rapida fa svolgere con piccola o grande velocità la zona di carta *z* che sopra di esso si avvolge. Il cilindro C gira attorno all'asse A, che per ora supponiamo fisso, nonostante che esso possa muoversi entro due fori nei pilastri di sostegno D e D'. Entro il cilindro C sono collocati due mecca-

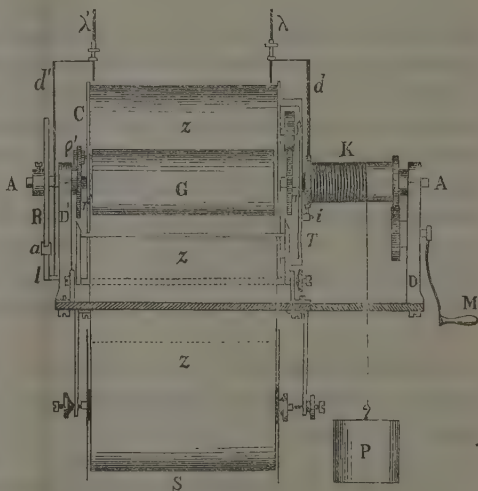


FIG. 1. = 1/3

nismi di orologeria O ed O' (non visibili nelle figure); il primo, fissato sulla base a destra di C, costituisce un vero orologio destinato a regolare lo svolgimento lento della carta; il secondo fissato invece sopra la base a sinistra,

si compone di un piccolo regolatore ad aria, e serve per il rapido svolgimento della carta in occasione di una scossa.

« Il lento svolgersi della zona di carta in tempo di calma sismica si effettua nel modo seguente: Connesso al meccanismo O sporge fuori della base a destra di C un rocchetto  $q$  che ingrana nella ruota  $r$  fissata invariabilmente all'asse A; e siccome il cilindro C tende a ruotare nel senso indicato dalle frecce, sollecitato dal peso P (<sup>1</sup>), così il rocchetto  $q$  è costretto a ruotare nello stesso tempo su sè stesso ed attorno alla ruota  $r$ , e tale movimento è reso uniforme dell'orologio O. Tutto questo suppone, come è stato già detto, che l'asse A, e per conseguenza anche la ruota  $r$ , stia fermo durante la rotazione lenta del cilindro C. Per raggiungere tale intento, all'estremità sinistra di A, al di là del pilastro D', è fissato con vite di pressione un disco R, il quale è mantenuto in posizione invariabile da un dente  $a$ , che penetra in acconcia cavità praticata in basso sulla periferia del disco stesso. Se al sopraggiungere di una scossa si faccia in modo da liberare il disco R dal dente di arresto  $a$ , si comprende come l'asse A, perdendo immediatamente la sua fissità, si ponga a ruotare trascinando con sè il cilindro C, sempre in virtù del peso motore P. Per far sì che questa rotazione dell'asse A, imperniato tra i pilastri di sostegno D e D', non abbia a risultare troppo precipitosa, dal meccanismo O' sporge fuori un rocchetto  $q'$  che ingrana nella ruota  $r'$  fissata al pilastro D', pur lasciando libero il passaggio all'asse A. In tal guisa il rocchetto  $q'$  è costretto a subire una rotazione su sè stesso e ad imprimere così un rapido movimento al ventilatore del meccanismo O'; e per conseguenza viene moderata la rotazione del cilindro C che si muove insieme all'asse A.

« La maniera di render libero il disco R dal dente di arresto  $a$  è ben visibile nella fig. 2. Il dente  $a$  è fissato all'estremità di una robusta leva  $ll$  che ruota attorno all'asse  $o$ , mentre all'altro estremo di essa si trova un'ancora  $b$  che pel proprio peso si trova distaccata dalla soprastante elettro-calamita E'. Siccome questa fa parte di un circuito elettrico, in cui sono intercalati svariati

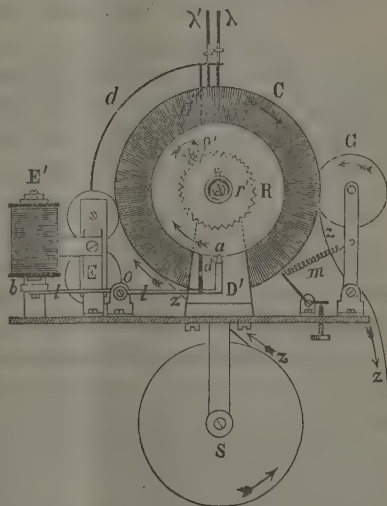


Fig. 2. = 1/3

(1) Ciò è possibile perchè l'arresto  $i$ , fissato alla traversa T, viene ad incastrarsi tra due denti della ruota a sinistra dell'arganetto K.

tipi di sismoscopi, si capisce come in occasione di una scossa, funzionando uno o più di essi, venga animata l'elettro-calamita e per conseguenza reso libero il disco R dal dente di arresto  $\alpha$ . Comincia allora a funzionare il meccanismo O' e con esso il rapido svolgimento della zona di carta, il quale perdura fino a che R non abbia compiuta un'intera rivoluzione, ossia fino a che l'incavo praticato alla sua periferia non sia ritornato sopra il dente di arresto. A questo momento la zona di carta ricomincia a scorrere con piccola velocità, pronta ad ogni scossa a rimettersi da sè stessa in rapido movimento, senza che sia menomamente necessario l'intervento dell'osservatore.

Dalla stessa figura risulta chiaramente il modo di svolgersi della zona di carta  $z$  dal rotolo S, l'ufficio del rullo G mobile sul proprio asse e premuto contro la carta dalla molla a spirale  $m$ , e finalmente la maniera di ricaricare lo strumento mediante la manovella M quando siasi svolta dal tamburo K tutta la corda a cui è attaccato il peso motore P.

\* \* \*

« Volendo istituire un confronto fra il registratore ideato nel 1889 ed il nuovo, si trova a favore di quest'ultimo:

« 1° Che basta un sol peso motore P per fare agire tutte le parti dello strumento, mentre nell'antico sistema era necessario ricorrere alla tensione di due molle per far camminare entrambi i meccanismi O ed O'; e probabilmente sarebbe stata indispensabile anche l'aggiunta di un apposito peso per vincere l'attrito che risulta dallo svolgimento della zona di carta;

« 2° Che coll'impiego di un peso, in sostituzione delle molle, si può sperare di ottenere un movimento più uniforme, ed inoltre si può ottenere con maggior facilità che lo strumento funzioni per molti giorni ed anche parecchie settimane di seguito; basta solo disporre di una sufficiente altezza di caduta, e quando ciò non sia possibile, servirsi di un sistema adatto di puleggie;

« 3° Che quando la zona di carta scorre con piccola velocità, in seguito al funzionare dell'orologio O, il meccanismo O' non rimane inattivo, perchè il rocchetto  $\varrho'$  è costretto, lentamente sì, ma a ruotare sempre su sè stesso ingranando sulla ruota  $r'$ ; e con ciò resta impedito che la polvere, la ruggine od altro, accumulandosi nel roteggio possa compromettere il retto funzionamento del meccanismo al momento dovuto. Nel primitivo registratore invece, il meccanismo O' non si poneva in moto che soltanto in occasione di una scossa, la quale può sopraggiungere dopo parecchi mesi ed anche dopo qualche anno di calma sismica.

« 4° Che non può temersi eccentricità di sorta nel cilindro C se si abbia cura di tornirlo sul proprio asse A, mentre nell'altro sistema riusciva più difficile evitarla e per conseguenza ottenere un moto uniforme nella zona di carta;

“ 5° Che infine l'intero apparecchio è meno voluminoso e complicato, e nello stesso tempo più elegante per ritrovarsi i due meccanismi O ed O' nascosti entro lo stesso cilindro C. Di più risulta meno costoso, se non altro per il solo fatto che in entrambi i meccanismi O ed O' si fa a meno della molla di carica e dei relativi accessori.

“ Nella costruzione del primo modello del nuovo strumento, ho utilizzato un tamburo orario dei noti registratori meteorici Richard, il quale ha nove centimetri di diametro e compie, nella sua originaria forma, un'intera rivoluzione in una settimana. Per il mio caso io ho fatto subire all'orologio, situato entro il suddetto tamburo, modificazioni tali da ottenere ben undici rivoluzioni di questo in un sol giorno; sicchè è stato possibile ottenere lo svolgimento di circa tre metri di carta al giorno, ossia 12<sup>cm</sup> per ora.

“ Il roteggio O', impiantato tutto di nuovo sull'opposta base del tamburo, è risultato tale che questo in occasione di una scossa eseguisce una completa rivoluzione in quasi mezzo minuto primo; ed in siffatte condizioni la zona di carta si svolge colla velocità ragguardevole di circa 10<sup>mm</sup> al secondo, più che sufficiente per ottenere un distinto diagramma del movimento del suolo. Nell'ipotesi che la scossa abbia una durata superiore a 30 secondi, è chiaro che i sismoscopi, rilegati al registratore, non potendo tornare in riposo, seguiterebbero a mantenere attiva l'elettro-calamita E', e impedendo al dente di arresto  $\alpha$  di rientrare nel suo incavo, manterrebbero così il rapido svolgimento della carta per un tempo corrispondente ad un certo numero di rivoluzioni complete del cilindro C (1).

“ Resta ora a dire della maniera di poter ricavare il tempo esatto per le diverse fasi della scossa registrata sulla zona di carta. Se si disponga di un buon cronometro, di cui a regolari intervalli si stabilisca la correzione, e sul quadrante in prossimità delle XII si fissi una laminetta di platino, da essere urtata ad ogni rivoluzione dall'indice dei minuti primi, si avrà ogni ora un contatto elettrico che animerà una seconda elettro-calamita E; e questa alla sua volta, agendo sul lapis  $\lambda$ , lascerà ogni ora una traccia sulla zona

(1) Dovendosi costruire altri modelli del nuovo registratore a doppia velocità, sarà meglio portare ad un minuto primo l'intera rivoluzione del disco R; ed in questo caso, per conservare alla zona di carta una grande velocità, è necessario aumentare puranco il diametro del cilindro C. Questa misura è ancora da raccomandarsi allo scopo di ottenere lo svolgimento di almeno 5 o 6 metri di carta al giorno se si vuole misurare il tempo entro pochissimi secondi. Il vantaggio che ne conseguita, è assai grande sotto il punto di vista che se il terremoto sia così debole da non far scaricare alcun sismoscopio, ma arrivi a lasciare lievi tracce in un sismometrografo a registrazione continua, è questo il solo strumento che sia in grado di fornire l'ora, e quest'ultima con grande precisione. È necessario inoltre aumentare la lunghezza del cilindro C, e per conseguenza la larghezza della zona di carta, affinchè le tre penne scriventi del sismometrografo, che prendono posto tra i lapis  $\lambda$  e  $\lambda'$  si trovino sufficientemente discoste da questi e tra di loro, in modo da non potersi urtare in occasione di una scossa alquanto sensibile.

di carta <sup>(1)</sup>. Ma ciò non basta: occorre conoscere anche l'istante in cui, cessando lo svolgimento lento della carta, questa comincia a scorrere con grande velocità. Si raggiunge l'intento fissando sulla stessa leva *ll* in prossimità del dente *a* un'asticina verticale *d'*, alla cui sommità per l'intermediario di una laminetta flessibile è attaccato il lapis *λ'*, che in tempo di calma sismica si trova a piccolissima distanza dalla carta. Al sopraggiungere di una scossa, nello stesso istante in cui il dente *a* lascia libero il disco *R*, l'asticina *d'* subisce un movimento di rotazione, ed il lapis *λ'* viene tosto in contatto colla carta e vi lascia una linea continua fino a che perdura la grande velocità. In tal modo, potendosi conoscere la distanza tra il principio e la fine di detta linea, segnata da *λ'*, dalle tracce più prossime lasciate da *λ*, dovute ai contatti elettrici orari, è possibile ottenere il tempo relativo ad ogni fase della scossa. Naturalmente ciò suppone che si conosca una volta per sempre la precisa durata di una intera rivoluzione del disco *R* e la legge con cui si effettua questa rotazione <sup>(2)</sup>.

« Per non ripetere cose già dette, rimando alla mia precedente Nota del 1889, di sopra accennata, per ciò che riguarda la storia del registratore a doppia velocità, la sua importanza e le sue applicazioni in sismologia, ed infine il criterio con cui debbono essere scelti i sismoscopi da rilegarsi elettricamente all'apparecchio ».

(<sup>1</sup>) Perchè non si logori inutilmente il lapis *λ*, esso è mantenuto alquanto sollevato dalla striscia di carta, e si abbassa soltanto ad ogni contatto elettrico orario. A tale scopo il lapis è fissato all'estremità di una leva che si muove attorno ad un asse inclinato: uno dei bracci è l'asticina *d*, mentre all'estremità dell'altro braccio è fissata l'ancora che viene attratta dall'elettro-calamita *E*. Quando questa è percorsa dalla corrente, il lapis subisce un piccolo spostamento laterale e nello stesso tempo si abbassa fino a segnare sulla carta; e per impedire che la punta del lapis si spezzi, esso è portato da una laminetta flessibile.

(<sup>2</sup>) Perchè il movimento del disco *R* abbia a risultare il più possibilmente uniforme, è bene che le alette del regolatore ad aria del meccanismo *O'* si possano aprire in seguito alla forza centrifuga, in guisa che coll'aumentare della velocità cresca puranco la resistenza dell'aria. Nel modello finora costruito, il moto uniforme è sensibilmente raggiunto eccetto nel 1° secondo, durante il quale intervallo di tempo la velocità va rapidamente crescendo fino a raggiungere un valore stazionario.



Chimica. — *Sulla condensazione degli eteri formico e succinico*. Nota di F. ANDERLINI ed EDOARDO BORISI <sup>(1)</sup>, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Benchè i lavori compiuti per ottenere dei prodotti di condensazione fra eteri composti della serie grassa sieno già numerosi <sup>(2)</sup> tuttavia non ci venne fatto di trovare cenno che sieno stati cimentati i due eteri formico e succinico. Come verrà dimostrato in seguito i due eteri reagiscono in presenza dell'etilato sodico o potassico, come altri eteri congeneri ed il prodotto della reazione offre all'analisi dei numeri concordanti colla formola  $C^9 H^{14} O^5$  quale si conviene ad un'etere formil succinico.

« Le esperienze riferite nel presente scritto furono eseguite quasi tutte alcuni mesi or sono coll'obiettivo di studiare successivamente i derivati che si potessero ottenere da questo etere; ma alcune circostanze, che qui sarebbe inutile di esporre, impedirono il proseguimento delle ricerche, che del resto furono qualche tempo fa riprese da uno di noi ed attualmente in corso di esecuzione.

« Essendosi riaccesa in questi ultimi mesi la discussione intorno alla costituzione dell'etere acetacetico, siamo indotti a pubblicare i presenti cenni allo scopo di prender data.

« La preparazione dell'etere formilsuccinico affinchè riesca, richiede l'osservanza di alcune precauzioni e perciò crediamo non inutile di qui esporre il procedimento da noi seguito con qualche dettaglio.

« Quantità equimolecolari di etere formico ed etere succinico si fanno arrivare molto lentamente, goccia a goccia sopra un peso molecolare di etilato sodico stemperato nell'etere anidro e raffreddato con ghiaccio.

« È necessario che l'alcolato sodico non contenga soda la quale riesce dannosa e perciò abbiamo preferito prepararlo nel recipiente stesso in cui si fa compiere la reazione, facendo, cioè, sciogliere il sodio nell'alcole assoluto alquanto in eccesso, che poi viene allontanato colla distillazione, in corrente d'idrogeno, e quando la massa diventa pastosa portandola gradatamente ma rapidamente a 200° in bagno ad olio, finchè l'etilato si secca completamente. In tal modo si ottiene una massa bianchissima, molto porosa e che facilmente si stempera nell'etere, rimestando con un pestello, nello stesso recipiente.

« Dopo che tutto il miscuglio dei due eteri si è messo a contatto col-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Padova.

(2) Ci asteniamo dalle citazioni, perchè oltre al riescire molto numerose si trovano qua e là nelle recenti pubblicazioni di Nef. Ann. d. chem. CCLXVI; di Pechmann: Berl. d. d. chem. Gesell. XXV, 1040; di Claisen. Ivi 1776.

l'etilato sodico si abbandona al riposo, il liquido molto torbido durante le prime ore, incomincia ad assumere una tinta gialla e si chiarifica alquanto. Trascorso un tempo che varia da 1 a 2 giorni, si forma un deposito di minutissimi aghi bianchi riuniti in mammelloni raggiati ai quali sovrasta un liquido ranciato, limpido. Se si raccoglie su di un filtro la massa cristallina, essa si colora in roseo vivo al contatto dell'aria, poi cade in deliquescenza colorandosi in giallo, ed è pure gialla la soluzione acquosa.

« Il prodotto della condensazione dei due eteri si separa dalla sua combinazione sodica, ora descritta, sciogliendo questa nell'acqua; col riposo essa si divide in due strati liquidi che si separano mediante un imbuto a chavetta. Il liquido inferiore acquoso a reazione fortemente alcalina si agita ripetutamente con etere, il quale assume una bella fluorescenza celeste simile a quella dei sali di chinina. La soluzione alcalina si tratta con acido cloridrico in leggero eccesso e si estrae con etere, il quale distillato lascia un residuo oleoso, giallognolo che distillato nel vuoto passa a 115°-116° alla pressione di 10 mm. ed a 125°-126° circa a 16 mm. di pressione. Altre frazioni in piccole quantità distillano a temperature diverse.

« La distillazione del prodotto brutto è malagevole, perchè il prodotto principale è accompagnato da altri che si decompongono e ciò impedisce di proseguire talvolta perchè i gas che si sviluppano fanno alzare molto la pressione. Si evita in gran parte questo inconveniente trattando la soluzione eterea dell'etere formilsuccinico brutto con carbonato potassico, col quale forma un composto solido che si lava con etere anidro per decantazione e poi si decompone con acido cloridrico procedendo del resto come pel composto sodico.

« Coll'etilato potassico abbiamo, procedendo come coll'etilato sodico, ottenuto un corpo che sembra identico. Le analisi ai N. III e IV furono eseguite colle frazioni che distillarono intorno a 124°-126° a 16 mm. di pressione.

« Il corpo ottenuto coll'etilato sodico distillato a 125°-126° a 16mm. di pressione fornì i numeri della analisi al N. I, lo stesso corpo distillato a 115°-116° a 16 mm. di presssione fornì i numeri al N. II.

I. 0,2145 gr. di sostanza diedero 0,4230 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,1410 gr. di H<sup>2</sup> O  
 II. 0,1562 " " " 0,3054 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,1010 gr. di H<sup>2</sup> O  
 III. 0,2305 " " " 0,4526 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,1508 gr. di H<sup>2</sup> O  
 IV. 0,3069 " " " 0,6049 gr. di CO<sup>2</sup> e 0,2015 gr. di H<sup>2</sup> O

« In 100 parti:

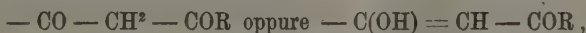
	trovato				calcolato per C <sup>9</sup> H <sup>14</sup> O <sup>8</sup>
	I.	II.	III.	IV.	
C	53,78	53,32	53,55	53,75	53,46
H	7,30	7,18	7,26	7,29	6,93

« L'etere formilsuccinico è un liquido incolore, un po' oleoso di odore debole, aromatico, gradevole. Insolubile nell'acqua e invece mescolabile in tutte le proporzioni coll'alcole e coll'etere.

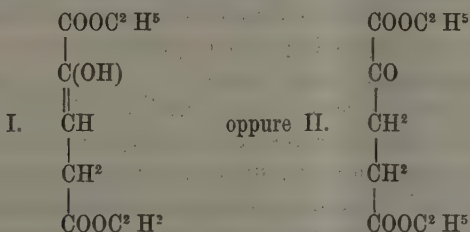
« Trattando l'etere formilsuccinico con cloridrato di idrossilamina e carbonato potassico nelle proporzioni equimolecolari si ottiene un liquido oleoso, che è probabilmente l'ossima corrispondente, che riduce il liquido di Fehling.

« Col cloruro ferrico l'etere formilsuccinico si colora in violetto intenso, mentre il prodotto della reazione coll'idrossilamina con lo stesso cloruro ferrico si colora in giallo bruno, che lentamente all'aria passa al violetto diluendo con acqua.

« Per quanto riguarda la costituzione dell'etere formilsuccinico, due sono le formole che si possono addottare, a seconda cioè che si ammette in simili composti l'aggruppamento atomico.



considerando il nostro etere quale derivato dell'acetacetico allo stesso titolo dell'ossalacetico <sup>(1)</sup>, ed allora deve essere modellato su l'una o l'altra delle formole proposte per l'etere acetacetico e quindi sarà o



« Nelle sopra citate memorie di Nef e di Claisen sono esposte le vedute di questi due chimici intorno alla costituzione dell'etere acetacetico per modo che la I trova appoggio in quella del primo e la II in quella del secondo, che esso suffraga inoltre con considerazioni di ordine fisico ».

**Chimica.** — *Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici. Di-para-xilile e difenile* <sup>(2)</sup>. Nota preliminare di G. GRASSI-CRISTALDI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

« Se la soluzione sodica dell'acido santononico o del suo isomero viene trattata a caldo con una soluzione di permanganato potassico e si protrae l'azione di questo finchè non venga più ridotto, si ottiene, previa decolorazione con acido solforoso e separazione dall'ossido di manganese, un liquido incolore che, reso acido con acido solforico, non dà luogo ad alcun precipitato. Agitandolo con etere quattro o cinque volte, si estrae uno sciroppo denso

<sup>(1)</sup> Wislicenus, Liebig's Ann. Bd. 246, p. 315.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

che non solidifica neanche se raffreddato col miscuglio di neve e sale. È molto solubile nell'alcool, nell'etere e negli altri comuni solventi.

« Essendo mio precipuo intendimento arrivare al di-para-xilile, procedetti all'ossidazione con acido nitrico, analogamente come si operò col prodotto oleoso di ossidazione ottenuto dagli acidi iposantoninici (<sup>1</sup>). A tal uopo si sciolse la massa sciropposa in poca acqua, ed alla soluzione si aggiunse a poco per volta dell'acido nitrico della densità 1, 2; si produsse tanto calore da iniziare il processo di ossidazione che si fece continuare scaldando su b. m. finchè cessò lo sviluppo di ipo-azotite. Si distillò a pressione ridotta tutto il liquido fino a secchezza, e rimase una sostanza bianca poco solubile nell'acqua fredda, che non mi fu possibile cristallizzare, perchè tanto nell'alcool assoluto quanto nell'etere, sebbene non si sciogliesse a freddo e stentasse di sciogliersi a caldo, pure non solo col raffreddamento non si separò, ma evaporando nel vuoto il solvente, si pervenne sempre ad uno sciroppo.

« Questa sostanza solida, del resto, è un'anidride che con resorcina ed acido solforico dà luogo ad una ftaleina la cui soluzione sodica possiede una bella fluorescenza verde molto più spiccata di quella che si ottiene dalla fluoresceina propriamente detta.

« Sciolta nell'acqua, le comunica una reazione acidissima, e trattando questa soluzione con acqua di barite, si ottiene un precipitato bianco pesante insolubile anche nell'acqua bollente. Rilevo questa insolubilità che è comune al sale di bario dell'acido ftalico e di-metil-ftalico, ottenuto da me e da Gucci. Raccolto su filtro, lavato e seccato a 100°, venne mescolato con quattro volte il suo peso di barite ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), portato a secchezza e ridotto in polvere fine. S'introdusse questo miscuglio in un palloncino tubulato e, dopo averne compito il disseccamento, s'immerse in un bagno di lega di piombo e stagno e si scaldò verso 300°.

« Or, dopo una serie di tentativi, variando, durante l'azione dell'acido nitrico, la concentrazione e la temperatura, ho potuto osservare che se la ossidazione procede sotto 100°, la distillazione secca fornisce un olio giallognolo di odore gradevole; se invece procede verso 115°, dà luogo ad una sostanza solida, bianca, che si rapprende in squamette lungo il tubo del palloncino.

« Questa sostanza, che si può anche purificare distillandola in corrente di vapor d'acqua, compressa fra carta bibula per liberarla da un po' di olio che l'accompagna, e sciolta nell'alcool, cristallizza in lamine lucenti e fonde a 70°,5-71.

« Queste proprietà coincidono con quelle del difenile. Infatti, è noto che fonde a 70°,5 (<sup>2</sup>) e cristallizza in scaglie lucenti.

« Finita la distillazione, il residuo del palloncino venne trattato con

(<sup>1</sup>) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. ital. vol. I, p. 44, anno 1892.

(<sup>2</sup>) Cannizzaro e Rossi, Annalen 122-250; Fittig, Annalen 122-363.

alcool assoluto, che estrasse una sostanza rossastra resinosa da cui potei ottenere, previa eliminazione della barite e dopo ripetute precipitazioni frazionate, una sostanza che si presentò cristallizzata in aghetti arborescenti, di cui non mi fu possibile determinare il punto di fusione stante la sua impurezza ed esiguità.

« Stando però a quello che dice il Jacobsen (Ber. XIV, 2112), il di-para-xilile cristallizza in lunghi aghi arborescenti e fonde a 125°. Siccome egli l'ottenne per distillazione secca del mercurio di-para-xilile  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)$  e si limita a darne il punto di fusione e la forma cristallina, mi propongo prepararne una certa quantità e farne uno studio completo; ciò che farò appena avrò accumulato il sufficiente materiale.

« Per ora posso concludere che realmente nel processo di ossidazione si produce l'acido di-para-dimetil-ftalico; sul quale, molto probabilmente, per l'azione spinta dell'acido nitrico, la ossidazione si estende anche ai quattro metili. Si spiegherebbe così la produzione del difenile ».

**Paleontologia.** — *Su alcuni Felini del Pliocene italiano.* Nota del dott. EMILIO FABRINI, presentata dal Socio CAPELLINI.

« Nella collezione dei Mammiferi pliocenici dell'Istituto superiore di Firenze sono due le specie di *Felis* meglio rappresentate: una piccola e una grande. La prima di queste attualmente è rappresentata da:

1. Ramo mandibolare destro [Valdarno sup.: località precisa ignota].
2. Branca mandibolare destra [id. id.].
3. Branca mandibolare destra [id. id.] modello in gesso.
4. Mandibola [id. id.].
5. Canino superiore sinistro [id. id.].
6. Ramo mandibolare sinistro [Valdarno sup.: luogo detto le Ville].
7. Mandibola e mascellari sup. [id. id. il Tasso].
8. Branca mandibolare destra [id. id. Beni Restoni presso Figline].
9. Frammento di masc. sup. sin. [id. id. Le Strette].
10. Frammento di masc. sup. sin. col ferino in sito [id. id. Montecarlo].
11. Corona di ferino inf. destro giovanissimo [id. id. Montecarlo].
12. Mandibola completa [Olivola, Val di Magra].
13. Porzione anteriore e superiore di cranio [id. id.].

« Mentre ho preparato altrove la descrizione di queste ossa, ne stabilirò fino da ora i caratteri.

« Mandibole piuttosto gracili, mento sfuggente all'indietro con una leggera cresta sulla sinfisi; dente ferino a due cuspidi con traccia di tallone su la cuspidi posteriore; margine posteriore leggermente concavo, anteriore lievemente convesso; premolari slanciati, disposti ad embrice con tre cuspidi, la



posteriore portata su la faccia esterna e riposante sopra un cercine, emanazione del colletto, piegato in alto; canini relativamente piccoli, costantemente striati; incisivi piccoli, serrati fra loro e sporgenti alquanto in fuori: diastema sempre discretamente ampio. Nel mascellare superiore il 1° premolare, o ferino, ha tre lobi: il posteriore piegato in fuori e in basso è assai sviluppato: l'altro premolare (2°) ha il margine anteriore sfuggente all'indietro e in basso, il posteriore è provvisto di cercine; il canino ha caratteri identici a quello inferiore; degli incisivi, tutti piccoli, gli esterni sono relativamente assai sviluppati. Ossa nasali che toccano per un certo tratto i mascellari.

« Questi i caratteri precipui e costanti che abbiamo notato. Accanto ad essi variano, dentro certi limiti, l'altezza del ramo mandibolare, la sua lunghezza e il suo spessore; variano anche il premolare più esterno e l'altro, ma per poco.

« Questa descrizione ci ricorda le linci con le quali hanno infatti i nostri fossili strettissimi rapporti. Però da un accurato studio comparativo sono risultati i seguenti caratteri differenziali: nei fossili il premaxillare si avvicina di meno al frontale: l'angolo mandibolare è aperto. Nelle linci il ferino inferiore è più slanciato, ha tallone per lo più maggiormente sviluppato: i premolari hanno le cuspidi secondarie più alte e però appaiono più tozzi, specialmente il premolare primo. Nel secondo, questo carattere di minore sveltezza talora manca; il cercine, quando è presente, è direttamente posteriore: i premolari non sono disposti ad embrice, ma sulla stessa linea: il diastema è più corto: i canini più piccoli: il ferino superiore ha il tallone antero-interno più sviluppato: meno protratto all'esterno e in basso il lobo posteriore di questo dente. Tutti questi dati che abbiamo desunto studiando vari cranî di lince [4 fornitici gentilmente dal dott. Regalia, tre dal prof. E. H. Giglioli, due da E. Bercigli] permettono di separare nettamente i nostri fossili dalle linci viventi colle quali peraltro hanno strettissima parentela. I *Caracal*, anche essi pure vicinissimi per molti caratteri con i nostri fossili, hanno i canini raramente striati e hanno un premolare superiore di più nella età giovane.

« Studiati i rapporti con gli animali viventi, vediamo quelli con le specie fossili. Paleontologi eminenti hanno già avuto opportunità di vedere questi fossili. Fino dal 1883 il Forsyth Major in una lista di fossili ascriveva quelli di questi, che allora si trovavano nel Museo, al *Felis issiodorensis* Cr. e Job. [Quarterly Journal of the geological Society of London. Vol. XLI. 1885. pag. 2]. Più tardi il Major [*C. J. Forsyth Major*. L'ossario di Olivola in Val di Magra pag. 65. Pisa 1890] li ha creduti appartenenti a una specie più piccola del *F. issiodorensis*: ma recentissimamente il Depéret [*Mémoires de la société géologique de France. Paléontologie*, t. I. fasc. 1°, 1890. Parigi] che pure ha veduto questi resti nel nostro Museo, dà ragione all'antica opinione del Major. Il Weithofer nel 1888 ebbe occasione di studiare non pochi

dei nostri mammiferi del Valdarno e manifestò anche il suo parere su questa specie di *Felis* che egli dichiara più piccola del *F. issiodorensis* e del *F. brevirostris* francesi e dà a questa specie il nome nuovo di *F. sp. minima* che poi venne adottato da Schlosser: ma il Weithofer però non dette alcuna descrizione di questi animali. Però nessuno di questi paleontologi aveva veduto ancora le scoperte preziosissime fatte dal Major ad Olivola, or sono due anni. È appunto in seguito ad esse che il ravvicinamento di questo piccolo carnivoro al *F. issiodorensis* Cr. e Job. sembra imporsi come una necessità. Se esaminiamo le tre mandibole alle tav. III, fig. 1 e tav. V fig. 1, 5 di Croizet e Jobert [*Recherches sur les ossements fossiles de département du Puy-de-Dôme*] e le confrontiamo con la mandibola scoperta ad Olivola, troviamo una rassomiglianza quasi perfetta non tanto nei caratteri quanto anche nelle dimensioni, sebbene in generale quest'ultima rimanga sempre un po' più piccola. Dalle misure e dalle tavole che daremo nel lavoro completo questa rassomiglianza sarà resa evidente; onde l'antico giudizio del Major verrebbe confermato dalle ultime scoperte d'Olivola.

« L'eminente paleontologo francese Depéret nel penultimo fascicolo del suo citato lavoro (T. II, fasc. 2°) attribuisce al *Caracal brevirostris* (Cr. e Job.) una branca mandibolare che egli per ora ha semplicemente figurato e di cui ho potuto gentilmente avere il modello dal proprietario, sig. dott. Donnezan, mercè le cure del prof. De Stefani. Ora non mi sembra si possa escludere ogni dubbio che trattisi di forma diversa dal tipico *F. brevirostris* di Cr. e Job., se è vero che i caratteri essenziali di questa forma sieno brevità del diastema e dello spazio compreso tra il ferino e il canino e se veramente questi caratteri, come parmi, dietro paragone con forme viventi, sieno indipendenti dall'età. Il detto modello rassomiglia assai ad alcuna delle nostre mandibole e la descrizione che l'autore ne dà, calza così bene con le nostre, da sembrare il ritratto di qualcuna di esse. Il ferino ha, invero, per lo più nei nostri fossili una più larga incisione tra le due cuspidi; però questo è un carattere che varia con l'età, giacchè l'attrito che si fa su la faccia esterna del ferino inferiore dal ferino superiore ne consuma lo smalto; e siccome lo sfregamento produce si nella parte mediana, là dove è l'incisione tra le due cuspidi e la corona è sottilissima, la fenditura viene necessariamente ad ampliarsi. Del resto, anche le dimensioni datè dallo stesso Depéret, scerverate alcune materiali scorrezioni di stampa, sono addirittura identiche a quelle che troviamo nei nostri fossili. Anche i ferini superiori misurano a un dipresso 17 mm., ed hanno poco sviluppato il lobo antero interno: per noi il *C. brevirostris* del Depéret (almeno la mandibola più completa di cui possediamo il modello) è la stessa cosa coi nostri fossili. Depéret inoltre distingue il suo *C. brevirostris* dal *F. issiodorensis* per caratteri che io non posso per ora con sicurezza esaminare, mancandomi l'originale di questa ultima specie e che sarebbero: denticoli dei premolari più smussati e meno compressi: piccola cuspidi posteriore

dei premolari sulla stessa linea del dente e non portata all'esterno (stando alle tavole di Croizet Jobert e a quelle più esatte di Blainville apparirebbe il contrario): ferino a lobi più aperti e provvisto di più marcato tallone. Notiamo intanto che questi caratteri differenziali che il Depéret dava a proposito di una prima mandibola da lui figurata e anche descritta, nella seconda non ancora descritta sono meno accèntuati e alcuni non hanno, come abbiamo veduto, grande importanza. In quanto al tallone del ferino, lo abbiamo riscontrato nelle linci viventi della stessa regione alle volte sviluppatissimo, alle volte quasi mancante e anche nei nostri fossili ora è più, ora meno sviluppato, sebbene si mantenga sempre piccolissimo. In conclusione conveniamo col Depéret e col Major che i nostri fossili siano una stessa cosa col *F. issiodorensis* e troviamo strettissime analogie fra la mandibola del Roussillon e le nostre; per cui crediamo si tratti della stessa specie.

« Il *F. leptorhina* (Bravard in Gervais) [*Zoologie et Paléontologie françaises. Nouvelles recherches sur les animaux vertébrés*. Paul Gervais 2<sup>a</sup> ediz. Parigi 1859, pag. 230, tav. 27], di cui il prof. De Stefani mi ha procurato un eccellente modello dovuto alla squisita cortesia del Gaudry, è moltissimo rassomigliante al cranio di Olivola, rimanendo soltanto un po' più grosso del segmento anteriore del Valdarno (il quale per le strie del ferino e per essere i denti quasi senza traccia di usura è giovanissimo). La mandibola denota un individuo più vecchio: i denti sono un po' più massicci e rassomigliano alla doppia branca mandibolare n. 4, ma i margini non sono rettilinei perchè la branca del *F. leptorhina* ha il margine inferiore molto convesso e il superiore concavo. Ora questa stessa forma ha una delle 4 mandibole di linee delle Alpi del dott. Regalia, mentre le altre hanno i margini assai più rettilinei. Per cui parrebbe non dovesse avere questo carattere grande importanza, non essendo costante.

« Già prima d'oggi il Gervais aveva espresso il parere che il *F. leptorhina* fosse sinonimo di *F. brevirostris*, opinione approvata dal Depéret: anche Pomel (*Catalogues des Vertébrés fossiles* 1854, Parigi, pag. 52) è dello stesso parere. Io non mi dilungherò a dimostrare i rapporti che passano col *F. issiodorensis* nostro: essi sono tali da non lasciare dubbio su l'unicità di tutte queste forme.

« Tutte queste forme plioceniche, così variamente denominate, appartengono dunque, certamente, ad una specie di lince, come già i paleontologi francesi avevano riconosciuto nei loro *Felis brevirostris*, *issiodorensis* e *leptorhina*. Essa era assai variabile, come le linci viventi, che molti vorrebbero riunire in una sola specie; nella forma dei denti e nelle dimensioni presentava caratteri e tendenze che vediamo oggi un po' più specializzate e separate nella lince settentrionale, *Lynx cervaria* e in quella meridionale, *Lynx isabellina*. Le analogie colla *Lynx caracal* ci sembrano un poco più lontane che colla *L. isabellina*.

« La specie più grossa dei nostri *Felis* è il *F. arvernensis* di Olivola e del Valdarno. Finora non se ne conosceva che una mandibola del Pliocene dell'Alvernia.

« Questa specie è attualmente rappresentata nel Museo da quattro mandibole, delle quali due quasi complete, da un frammento di mascellare superiore, da due frammenti di cranî, da un canino superiore sinistro isolato e da un modello di un cranio che trovasi nella collezione Strozi.

« Questa specie di *Felis*, al contrario di quella di cui abbiamo parlato, ha caratteri assai costanti; in paragone alle altre specie fossili è più piccola del *F. spelaea*, più robusta del *F. pardinensis*. Essa si allontana dal *F. cristata* Falc. e Caut., fossile nei Siwalik, per essere la regione periotica portata più lontana dalla fossa glenoidea: più piccola l'apofisi mastoide: il processo paramastoideo e la bolla timpanica hanno minore sviluppo: lo spazio dietro la fossa glenoide è più ampio e l'apertura del canale eustachiano nel *F. cristata* è molto più avanti, essendo sulla stessa linea trasversale del processo postglenoide.

« Paragonando il fossile con le specie viventi, delle quali abbiamo esaminato buon numero di esemplari, grazie ai signori professori Giglioli, Trabucco, Donati e Quadri, e per le quali abbiamo pure trovati vari caratteri mai prima indicati, per ciò che riguarda la mandibola, notiamo: che il margine inferiore convesso rassomiglia più al leone (ne ho esaminati 5 cranî) che alla tigre (3 cranî) e al leopardo (3 cranî). Il margine alveolare è concavo nella tigre, nel leopardo è quasi rettilineo: gli incisivi, molto piccoli relativamente alla mole dell'animale, uguagliano quasi quelli del leopardo, animale di assai minore mole: i canini sono più piccoli di quelli della tigre e del leone: i premolari, come nella tigre, vanno aumentando di spessore dall'avanti all'indietro: il ferino rassomiglia a quello della tigre per avere la faccia esterna convessa e quella interna leggermente concava, tanto che il dente risulta nel mezzo più massiccio. Questi caratteri non si riscontrano nel leone nel quale i premolari sono più massicci nella porzione posteriore: il ferino ha il colletto convesso a metà della faccia interna e in quella esterna è concavo. Il leopardo, tranne le dimensioni, ha caratteri odontologici più vicini al nostro fossile.

« In quanto al cranio troviamo queste differenze e questi rapporti: i premascellari formanti il contorno delle aperture nasali non sono uniformemente curvi come nella tigre e nel leopardo, ma, come nel leone, formano una superficie a doppia curvatura. Le estremità superiori delle ossa nasali sono nel fossile rotondegianti come nella tigre e nel leopardo: nel leone le troviamo appuntate. Se uniamo con una linea le due estremità dei processi ascendenti dei mascellari superiori, questa passa al di sotto delle ossa nasali nel fossile, come nella tigre: nel leopardo è allo stesso livello di queste: nel leone passa al di sopra. Il processo ascendente del mascellare superiore



è nel fossile e nel leopardo arrotondato: nella tigre, smussato: nel leone, appuntato. L'osso molare è uniformemente concavo nel margine inferiore, come nel leopardo: nel leone e nella tigre la parte mediana di questo margine è rettilinea. Nel frontale il solco mediano longitudinale è poco profondo: è quasi assente nella tigre, poco pronunciato nel leopardo, ben manifesto nel leone: i processi soprorbitali sono piuttosto sottili, non ricurvi, nè voltati verso l'indietro: nella tigre sono sottili, ricurvi e guardanti posteriormente: nel leopardo, brevi robusti diritti orizzontali: nel leone sono come nel leopardo, ma più robusti; le creste laterali nel fossile sono discretamente sviluppate: lo sono invece poco nella tigre e nel leopardo: assai nel leone. La porzione posteriore del frontale è molto lunga e col diametro trasverso quasi uniforme: lo stesso si nota nella tigre: nel leopardo la porzione posteriore del frontale ha, nel terzo medio, il diametro trasverso più breve: nel leone detta porzione è corta e il diametro trasverso va progressivamente diminuendo verso l'indietro. La cresta sagittale si prolunga per quasi due centimetri sul frontale. Nella tigre adulta troviamo lo stesso carattere; nel leopardo si prolunga alquanto meno: nel leone punto. La fossa glenoide è più larga nella porzione esterna: il processo mastoide è discretamente sviluppato: nella tigre troviamo identici caratteri: nel leopardo la fossa glenoide è uniformemente larga: nel leone è come nel *F. arvernensis*: il processo mastoideo assai sviluppato nel leopardo lo è poco nel leone. La bolla timpanica è piccola, come nella tigre e nel leopardo: è grossa nel leone. La porzione faciale è meno lunga della craniale: nella tigre e nel leone è più lunga: è subeguale nel leopardo. La porzione palatale è più corta della postpalatale: nella tigre e nel leone è al contrario; nel leopardo è quasi uguale.

“ In quanto ai denti superiori notiamo che essi hanno caratteri assai costanti per ciò che riguarda la forma: ma le dimensioni stanno in rapporto con la diversa grandezza dei vari individui. Il ferino ha il tallone antero-interno più sviluppato che nel leone e nella tigre: il leopardo per questo carattere si avvicina di più al nostro fossile: il contorno del colletto di questo dente apparisce in complesso rettilineo: anche in ciò il leopardo si tiene accosto al fossile: nella tigre è concavo: nel leone convesso. Il premolare 2° ha base più stretta che nel leone e nella tigre: ha corona più slanciata: rassomiglia più al leopardo: il premolare 3° è rotto negli alveoli ed è assai gracile. I canini sono più deboli di quelli del leone e della tigre. Gli incisivi interni sono più piccoli assai che in tutti e tre i citati animali: gli esterni sono un poco più sviluppati di quello che, comparativamente con i tre soliti *felis*, comporterebbero gli interni.

“ Da questi brevi cenni risulterebbe che il *F. arvernensis* è una specie molto simile alla tigre, tanto per i caratteri come per le dimensioni: poi le sta più vicino il leopardo: il leone invece è anatomicamente assai lontano.

“ Tralasciamo di descrivere qui altre due specie di *Felis*, più affini



l'una al leopardo, l'altra forse ai grossi *Felis* americani rappresentate da buoni ma scarsi resti, ed una quinta specie della statura del gatto rappresentata da una branca di mandibola.

« Possiamo intanto osservare che i *Felis* nel Pliocene erano assai abbondanti e bene individualizzati: esistevano i precursori della Lince, che presentava caratteri poco costanti e che ricordano quelli delle due specie attuali, e del *F. pardus* e quelli della tigre (*F. arvernensis*). Perciò crederei che nel Pliocene i *Felis* abbiano raggiunto l'apogeo del loro sviluppo: tanto più se si consideri che i felini erano rappresentati anche dal genere *Machairodus*, oggi del tutto estinto ».

## CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia di scienze e lettere di Copenaghen; la R. Accademia delle scienze di Lishona; la R. Società zoologica di Amsterdam; la Società Reale di Londra; la Società geologica di Manchester; la Società geologica e di storia naturale di Ottawa; la Società di scienze naturali di Emden; gli Osservatorii di S. Fernando, di Praga e di Greenwich.

Annunciarono l'invio delle proprie pubblicazioni:

L'Accademia delle scienze di Cracovia; la Società di scienze naturali di Marburgo; l'Osservatorio meteorologico di Batavia.

## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*dal 5 settembre al 2 ottobre 1892.*

Catalog der Astronomischen Gesellschaft. 1<sup>o</sup> Abth. 5<sup>es</sup> Stück. Leipzig, 1892. 4<sup>o</sup>.

*Chvolson O.* — Ueber den gegenwärtigen Zustand der Actinometrie. S. Petersbourg, 1892. 4<sup>o</sup>.

*Di Lorenzo S.* — Delle vigne e della cantina del Senatore De Vincenzi. Roma, 1892. 8<sup>o</sup>.

*Hilgard E. W.* — Alkali lands. Irrigation and drainage and their mutual relations. Sacramento, 1892. 8<sup>o</sup>.

*Johannenssen A.* — Die epidemische Verbreitung des Scharlachfiebers in Norwegen. Kristiania, 1884. 8<sup>o</sup>.

*Le Jolis A.* — Quelques notes à propos des « Plantae europeae » de M. K. Richter. Cherbourg, 1891. 8<sup>o</sup>.

*Palmieri L.* — La dottrina positiva dell'elettricità atmosferica confermata da nuove osservazioni ed esperimenti. Napoli, 1892. 8<sup>o</sup>.

P. B.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 16 ottobre 1892.*

~~~~~

**Matematica.** — *Sulle onde cilindriche nei mezzi isotropi.*

Nota del Corrispondente VITO VOLTERRA.

« 1. In una Nota presentata nel luglio scorso all'Accademia, ho stabilito per le onde cilindriche nei mezzi isotropi alcune formule, le quali esprimono analiticamente un principio analogo a quello che Kirchhoff ha dato per precisare e per estendere il principio di Huyghens.

« Queste formule sono le seguenti:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \psi(x, y, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \int_r^\infty \psi(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial n} \int_r^\infty \psi(\xi, \eta, t+u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\} \\
 (2) \quad \psi(x, y, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \int_r^\infty \psi(\xi, \eta, t+u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial n} \int_r^\infty \psi(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\} \\
 (3) \quad \psi(x, y, t) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t-u) \log \left( \frac{r^2 - u^2}{r} \right) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial n} \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t+u) \log \left( \frac{r^2 - u^2}{r} \right) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} \right\} \\
 (4) \quad 0 &= \int_s ds \left\{ \frac{\partial}{\partial n} \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t-u) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial n} \int_{-r}^r \psi(\xi, \eta, t+u) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} \right\}
 \end{aligned}$$

in cui  $\psi$  denota un integrale della equazione

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$$

regolare entro il campo  $\sigma$  limitato dal contorno  $s$ .

« Per la validità della prima formula abbiamo supposto che  $\psi$  si annullasse per valori di  $t$  sufficientemente piccoli, mentrechè, onde la seconda formula fosse valida, abbiamo supposto  $\psi$  nulla per valori di  $t$  superiori ad un certo limite <sup>(1)</sup>.

« Nella Nota citata ho esposto come possono interpretarsi le dette formule onde vederne chiaramente il significato analitico (vedi § 5).

« L'integrale generale della equazione (5) sotto la forma data da Poisson o prima ancora di lui da Parseval, costituisce una formula essenzialmente distinta dalle precedenti. Ciò si riconosce facilmente quando si osservi che, mentre per mezzo di una qualunque delle prime tre formule (I) si ottiene il valore di  $\psi$  in un punto interno al campo  $\sigma$  espressa mediante i valori di  $\psi$  e delle sue derivate al contorno  $s$ , la formula di Poisson dà il valore di  $\psi(x, y, t)$  quando sono noti quelli di  $\psi$  e della sua derivata rispetto a  $t$  per  $t=0$  in tutti i punti di un cerchio di raggio eguale a  $t$  col centro nel punto  $x, y$ . La formula di Poisson può scriversi infatti, mediante una semplice trasformazione.

$$(6) \quad \psi(x, y, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^t \psi(x + z \cos \varphi, y + z \sin \varphi, 0) \frac{z dz}{\sqrt{t^2 - z^2}} + \\ + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^t \psi_2(x + z \cos \varphi, y + z \sin \varphi, 0) \frac{z dz}{\sqrt{t^2 - z^2}}$$

in cui  $\psi_2$  rappresenta la derivata di  $\psi$  rispetto a  $t$ .

« Scopo della presente Nota è di collegare le due formule (1) e (2) con questa di Poisson. Stabilirò infatti una formula generale da cui le (1), (2) e (6) discendono come casi particolari.

« Così avremo un nuovo procedimento per ottenere le dette formule, il quale è più semplice di quello esposto nella Nota citata per trovare le (1) e (2), ed è pure più breve e più diretto di quello ordinariamente seguito per ottenere la formula di Poisson.

« Con un metodo analogo troverò poi delle formule più generali delle (3) e (4).

« 2. Consideriamo  $x, y, t$  come le coordinate di un punto dello spazio riferito ad un sistema di assi cartesiani. Sia  $S$  un campo scelto in questo

<sup>(1)</sup> Pel significato dei simboli  $\frac{\partial}{\partial n}$ ,  $\frac{\partial}{\partial n}$  e per le altre notazioni mi riferisco a quanto fu detto nella Nota citata. È evidente che le condizioni poste per la validità degli integrali considerati sono sufficienti, non necessarie.

spazio, e limitato da un contorno  $\Sigma$ . Se  $\psi$  e  $\chi$  sono due integrali della (5) regolari entro S, avremo

$$(7) \quad 0 = \int_S \left\{ \psi \left( \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} \right) - \chi \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) \right\} dS =$$

$$= - \int_{\Sigma} \left\{ \psi \left( \frac{\partial \chi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) - \right.$$

$$\left. - \chi \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right\} d\Sigma$$

denotando con  $n$  la normale a  $\Sigma$  diretta verso l'interno di S.

« Scegliamo il campo S nella maniera seguente. Si conduca per un punto  $x_1, y_1, t_1$  come vertice un cono di rotazione C avente l'asse  $a$  parallelo all'asse  $t$  e per apertura  $90^\circ$ . Mediante una superficie  $\sigma$  si limiti entro il cono uno spazio adiacente al vertice, e si tolga dal solido così ottenuto lo spazio racchiuso entro un cilindro di rotazione  $c$  di raggio  $\varepsilon$  avente lo stesso asse del cono.

« Otterremo in tal modo un solido S la cui sezione con un piano passato per  $a$  sarà rappresentata dalla fig. 1 o dalla fig. 2.

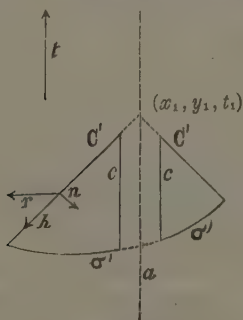


FIG. 1.

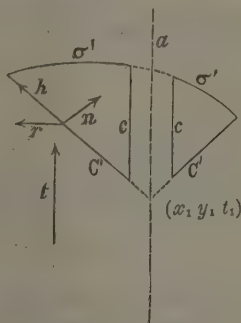


FIG. 2.

« Questi due casi saranno caratterizzati dall'essere la coordinata  $t_1$  maggiore o minore della coordinata  $t$  di ciascun punto di S.

« Il contorno  $\Sigma$  di S sarà formato dalle tre superficie  $c, C', \sigma'$ , essendo quest'ultime le porzioni residue di C e di  $\sigma$ , quando si tolgano quelle parti incluse nel cilindro  $c$ .

« Chiamiamo  $r$  la distanza di un punto  $x, y, t$  dall'asse  $a$ , e  $h$  la generatrice che passa fra ciascun punto di C.

« Sopra C, avremo

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} = \frac{\partial \chi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{\partial \chi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial h} + \frac{\partial \chi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial h} = \frac{\partial \chi}{\partial h}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} = \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial h} + \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial h} = \frac{\partial \psi}{\partial h}$$



« Sopra  $c$  avremo invece

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} = - \frac{\partial \chi}{\partial r}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} = - \frac{\partial \psi}{\partial r}$$

« Quindi ponendo

$$\Omega = \int_{\sigma'} \left\{ \psi \left( \frac{\partial \chi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \chi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) - \chi \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right\} d\sigma$$

potremo scrivere la formula (7) nella maniera seguente

$$(8) \quad \Omega = \int_{\sigma'} \left( \psi \frac{\partial \chi}{\partial h} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial h} \right) dC - \int_c \left( \psi \frac{\partial \chi}{\partial r} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) dc = 0.$$

« 3. Prendiamo ora a considerare gli integrali della (5) i quali sono funzioni di  $\frac{t}{r} = \theta$ .

« Ammesso  $\psi$  funzione della sola  $\theta$ , la (5) si trasforma in

$$(1 - \theta^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = 0$$

e integrando avremo

$$(9) \quad \psi = \log (\theta + \sqrt{\theta^2 - 1})$$

se  $\theta > 1$ ; e

$$(10) \quad \psi = \arcsen \theta$$

se  $\theta < 1$ .

« 4. Ciò premesso osserviamo che si potrà prendere nella (8)

$$\chi = \log \left( \frac{\pm (t_1 - t)}{r} + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{r} \right)^2 - 1} \right)$$

avvertendo di prendere il segno superiore o il segno inferiore secondoche siamo nel primo o nel secondo caso, affinchè la funzione risulti reale.

« Ma sopra  $C$  abbiamo

$$\pm (t_1 - t) = r,$$

quindi

$$\chi = 0, \quad \frac{\partial \chi}{\partial h} = 0;$$

onde la (8) si riduce a

$$\int_c \left( \psi \frac{\partial \chi}{\partial r} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) dc = \Omega$$

ovvero

$$(11) \quad \int_c \left\{ \psi \frac{\mp \left( \frac{t_1 - t}{\varepsilon} \right)}{1' (t_1 - t)^2 - \varepsilon^2} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \log \left( \frac{\mp (t_1 - t)}{\varepsilon} + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{\varepsilon} \right)^2 - 1} \right) \right\} dc = \Omega.$$

« Facciamo tendere indefinitamente verso zero il raggio  $\varepsilon$  del cilindro  $c$ .  
Avremo

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_c \left\{ \psi \frac{\mp \left( \frac{t_1 - t}{\varepsilon} \right)}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - \varepsilon^2}} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \log \left( \pm \left( \frac{t_1 - t}{\varepsilon} \right) + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{\varepsilon} \right)^2 - 1} \right) \right\} dc =$$

$$\mp 2\pi \int_{t_0}^{t_1} \psi(x_1, y_1, t) dt,$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Omega = \int_{\sigma} \left\{ \psi \left( \frac{\mp 1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial t}{\partial n} \pm \frac{1}{r} \frac{t_1 - t}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial r}{\partial n} \right) - \right.$$

$$\left. - \log \left( \pm \left( \frac{t_1 - t}{r} \right) + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{r} \right)^2 - 1} \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right\} d\sigma$$

chiamando  $t_0$  la coordinata  $t$  del punto d'incontro dell'asse  $a$  colla superficie  $\sigma$ .

« La formola (11) diviene quindi al limite

$$\mp 2\pi \int_{t_0}^{t_1} \psi(x_1, y_1, t) dt = \int_{\sigma} \left\{ \psi \left( \frac{\mp 1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial t}{\partial n} \pm \frac{1}{r} \frac{t_1 - t}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial r}{\partial n} \right) - \right.$$

$$\left. - \log \left( \pm \left( \frac{t_1 - t}{r} \right) + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{r} \right)^2 - 1} \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right\} d\sigma.$$

« Derivando rispetto a  $t_1$  si otterrà

$$\psi(x_1, y_1, t_1) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \left\{ \psi \left( \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{1}{r} \frac{t_1 - t}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \pm \right.$$

$$\left. \pm \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \left\{ \log \left( \pm \left( \frac{t_1 - t}{r} \right) + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{r} \right)^2 - 1} \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right\} d\sigma.$$

« Ora osserviamo che

$$\log \left( \pm \left( \frac{t_1 - t}{r} \right) + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{r} \right)^2 - 1} \right)$$

è nullo lungo il contorno di  $\sigma$ , quindi

$$\frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \left\{ \log \left( \pm \left( \frac{t_1 - t}{r} \right) + \sqrt{\left( \frac{t_1 - t}{r} \right)^2 - 1} \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right\} d\sigma =$$

$$= \pm \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma$$

e perciò la formola precedente si potrà scrivere

$$(12) \quad \psi(x_1, y_1, t_1) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{t_1 - t}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi d\sigma +$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma.$$

« È questa la formula generale a cui volevamo pervenire. Essa esprime  $\psi(x_1, y_1, t_1)$  mediante i valori di  $\psi$  e delle sue derivate lungo la superficie  $\sigma$ .

« 5. Mostriamo ora che la formula di Poisson è un caso particolare della (12), come pure sono casi particolari della formula stessa le (1) e (2).

« Si supponga dapprima che la superficie  $\sigma$  sia il piano  $xy$ .

« Avremo allora che  $\sigma$  si ridurrà ad un cerchio di raggio  $|t_1|$ . Oltre a ciò si avrà sopra  $\sigma$

$$\frac{\partial t}{\partial n} = \pm 1 \quad \frac{\partial r}{\partial n} = 0$$

per conseguenza la (12) diverrà

$$\begin{aligned} \psi(x_1, y_1, t_1) &= \pm \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{t_1^2 - r^2}} \psi d\sigma \pm \\ &= \pm \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{t_1^2 - r^2}} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\sigma \end{aligned}$$

che non è altro che la formula (6).

« 6. Si supponga ora di essere nel primo caso e che  $\sigma$  si riduca ad un cilindro  $\gamma$  colle generatrici parallele all'asse  $t$ , limitato da un piano  $\omega$  normale alle generatrici stesse come lo indica la fig. 3 che rappresenta una sezione

fatta con un piano passante per  $a$ . Inoltre si ammetta che la intersezione di  $\sigma$  col cono  $C$  appartenga al cilindro  $\gamma$ .

« In tali ipotesi avremo sopra  $\gamma$

$$\frac{\partial t}{\partial n} = 0$$

e sopra  $\omega$

$$t = \text{cost.} = t_0, \quad \frac{\partial r}{\partial n} = 0 \quad \frac{\partial t}{\partial n} = 1.$$

« Quindi chiamando  $s$  il contorno di  $\omega$ , la (12) diverrà

$$\begin{aligned} (13) \quad \psi(x_1, y_1, t_1) &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t_0)^2 - r^2}} \psi d\omega + \frac{1}{2\pi} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t_0)^2 - r^2}} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\omega + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\gamma} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{t - t_1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \psi d\gamma - \frac{1}{2\pi} \int_{\gamma} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial \psi}{\partial n} d\gamma = \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t_0)^2 - r^2}} \psi d\omega + \frac{1}{2\pi} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t_0)^2 - r^2}} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\omega + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_s ds \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{t_0}^{t_1 - r} \frac{t - t_1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \psi dt - \int_{t_0}^{t_1 - r} \frac{1}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}} \frac{\partial \psi}{\partial n} dt \right\}. \end{aligned}$$

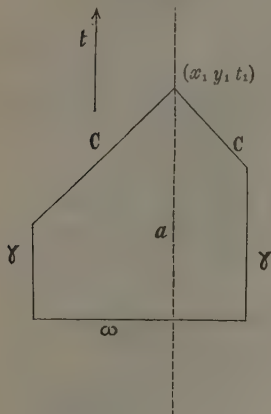


FIG. 3.

« Ponendo  $t_1 - t = u$ , abbiamo

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_1-r} \frac{1}{\sqrt{(t_1-t)^2 - r^2}} \frac{\partial \psi}{\partial n} dt &= \int_r^{t_1-t_0} \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \psi(x, y, t_1 - u) = \\ &= \frac{\partial}{\partial n} \int_r^{t_1-t_0} \psi(x, y, t_1 - u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}}, \\ \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{t_0}^{t_1-r} \frac{t-t_1}{\sqrt{(t_1-t)^2 - r^2}} \psi dt &= \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_r^{t_1-t_0} \frac{-u du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \psi(x, y, t_1 - u) = \\ &= \frac{\delta}{\delta n} \int_r^{t_1-t_0} \psi(x, y, t_1 - u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \end{aligned}$$

e per conseguenza la (13) potrà scriversi

$$\begin{aligned} (14) \quad \psi(x_1, y_1, t_1) &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1-t_0)^2 - r^2}} \psi(x, y, t_0) d\omega + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1-t_0)^2 - r^2}} \psi_2(x, y, t_0) du + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_s ds \left\{ \frac{\delta}{\delta n} \int_r^{t_1-t_0} \psi(x, y, t_1 - u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} - \frac{\partial}{\partial n} \int_r^{t_1-t_0} \psi(x, y, t_1 - u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\}. \end{aligned}$$

« 7 Supponiamo che  $\sigma$  si riduca ad un cilindro  $\gamma$  limitato da un piano  $\omega$  e che la intersezione di  $\sigma$  con  $C$  appartenga a  $\gamma$ , ma ammettiamo di essere nel secondo caso come lo indica la fig. 4; allora, ripetendo un calcolo perfettamente analogo a quello fatto nel § precedente, si giunge alla formula

$$\begin{aligned} (15) \quad \psi(x_1, y_1, t_1) &= -\frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1-t_0)^2 - r^2}} \psi(x, y, t_0) d\omega - \\ &- \frac{1}{2\pi} \int_{\omega} \frac{1}{\sqrt{(t_1-t_0)^2 - r^2}} \psi_2(x, y, t_0) d\omega \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_s ds \left\{ \frac{\delta}{\delta n} \int_r^{t_0-t_1} \psi(x, y, t_1 + u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} - \frac{\partial}{\partial n} \int_r^{t_0-t_1} \psi(x, y, t_1 + u) \frac{du}{\sqrt{u^2 - r^2}} \right\}. \end{aligned}$$

« Le formule (14) e (15) che abbiamo ora ottenute comprendono evidentemente le (1) e (2).

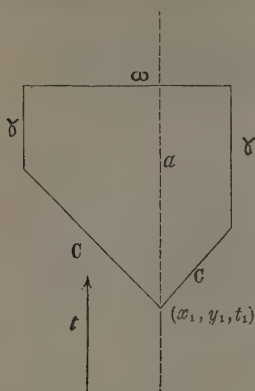


FIG. 4.

nel cilindro  $c$  di rotazione di raggio  $\epsilon$  avente per asse  $a$ . Chiamiamo  $S$  il solido così ottenuto.

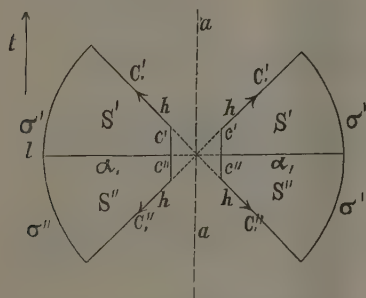


FIG. 5.

« Supponiamo dapprima che per valori di  $t$  inferiori ad un certo limite,  $\psi(x, y, t)$  si annulli; allora basterà prendere nella (14)  $t_0 = -\infty$  perchè essa si riduca alla (1).

« Se ammettiamo poi che  $\psi(x, y, t)$  sia eguale a 0 per valori di  $t$  sufficientemente grandi la (15) dà luogo alla (2) prendendo  $t_0 = \infty$ .

« 8. Passiamo ora a dare delle formule più generali delle (3) e (4) procedendo con un metodo analogo a quello seguito nei precedenti paragrafi.

« A tal fine mediante una superficie  $\sigma$  limitiamo uno spazio esterno al cono  $C$  adiacente al vertice e togliamo da esso la porzione inclusa

« Il piano  $\alpha$  avente per equazione  $t = t_1$  divide ciascuna delle figure  $S, \sigma, c, C$  in due parti che distingueremo ponendo alla lettera corrispondente uno o due apici. Faremo la convenzione che i punti corrispondenti alle parti contrassegnate con un apice abbiano una coordinata  $t$  superiore a  $t_1$ ; quelli corrispondenti alle parti contrassegnate con due apici abbiano una coordinata  $t$  inferiore a  $t_1$  <sup>(1)</sup>.

« Ciò premesso la formula (7) applicata agli spazi  $S'$  e  $S''$  dà

$$(16) \quad 0 = \int_{\sigma'} \left[ \psi \left( \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) - \chi \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right] d\sigma' -$$

$$- \int_{c_1'} \left( \psi \frac{\partial x}{\partial h} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial h} \right) dC_1' - \int_{c'} \left( \psi \frac{\partial x}{\partial r} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) dc' + \int_{\alpha_1} \left( \psi \frac{\partial x}{\partial t} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\alpha_1.$$

$$(17) \quad 0 = \int_{\sigma''} \left[ \psi \left( \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) - \chi \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right] d\sigma'' -$$

$$- \int_{c_1''} \left( \psi \frac{\partial x}{\partial h} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial h} \right) dC_1'' - \int_{c''} \left( \psi \frac{\partial x}{\partial r} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) dc'' - \int_{\alpha_1} \left( \psi \frac{\partial x}{\partial t} - \chi \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\alpha_1$$

<sup>(1)</sup> Vedi la fig. 5 che rappresenta una sezione di  $S$  eseguita con un piano passante per  $a$ .



chiamando  $C_1'$ ,  $C_1''$ ,  $\alpha_1$  le parti residue di  $C'$ ,  $C''$ ,  $\alpha$  togliendo quelle incluse entro  $c$ .

« Prendiamo ora nella (16)

$$\chi = \arcsen \frac{t-t_1}{r} - \frac{\pi}{2}$$

(Vedi § 3, form. (10)). Avremo sopra  $C'$

$$\chi = 0, \quad \frac{\partial \chi}{\partial h} = 0.$$

« Quindi chiamando  $\Omega'$  il primo integrale che comparisce nella (16) potremo scrivere questa equazione

$$0 = \Omega' + \int_{c'} \left[ \psi \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 - (t-t_1)^2}} \frac{t-t_1}{\varepsilon} + \left( \arcsen \frac{t-t_1}{\varepsilon} - \frac{\pi}{2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] d\sigma' + \\ + \int_{\alpha_1} \left( \psi \frac{1}{r} + \frac{\pi}{2} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\alpha_1.$$

« Facendo impiccolire indefinitamente  $\varepsilon$ , il secondo termine della espressione precedente tende verso zero, perciò al limite avremo

$$(16') \quad 0 = \Omega' + \int_{\alpha} \left( \psi \frac{1}{r} + \frac{\pi}{2} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\alpha.$$

« Analogamente poniamo nella (17)

$$\chi = \arcsen \frac{t-t_1}{r} + \frac{\pi}{2}$$

si otterrà analogamente

$$(17') \quad 0 = \Omega'' - \int_{\alpha} \left( \psi \frac{1}{r} - \frac{\pi}{2} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\alpha$$

chiamando  $\Omega''$  il primo integrale che comparisce nella (17). Sommando membro a membro le equazioni (16') e (17') si otterrà

$$(18) \quad \Omega' + \Omega'' + \pi \int_{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\alpha = 0$$

nella quale potremo scrivere

$$(19) \quad \Omega' + \Omega'' = \int_{\sigma} \left\{ \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{t-t_1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi - \right. \\ \left. - \arcsen \frac{t-t_1}{r} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \right\} d\sigma + \\ + \frac{\pi}{2} \left\{ \int_{\sigma'} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma' - \int_{\sigma''} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma'' \right\}.$$

« Osserviamo ora che la (18) vale comunque si prenda  $t_1$ . Derivandola rispetto a  $t_1$  otterremo dunque

$$(20) \quad \frac{\partial}{\partial t_1}(\Omega' + \Omega'') + \pi \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\alpha = 0.$$

« Ma, come risulta facilmente,

$$\frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\alpha = \int_l \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} \frac{dl}{\text{sen}(\widehat{tn})} + \int_{\alpha} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} d\alpha$$

denotando con  $l$  la intersezione di  $\sigma$  con  $\alpha$ .

« Tenendo presente la (19) avremo poi

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_1}(\Omega' + \Omega'') = & -\pi \int_l \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \frac{dl}{\text{sen}(\widehat{tn})} + \\ & + \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \frac{2}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{t-t_1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi d\sigma \\ & + \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma. \end{aligned}$$

« Perciò la (20) si scriverà

$$\begin{aligned} (21) \quad & \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{t-t_1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi d\sigma + \\ & + \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma + \\ & + \pi \left\{ \int_l \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \frac{dl}{\text{sen}(\widehat{tn})} + \int_{\alpha} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} d\alpha \right\} = 0. \end{aligned}$$

« Abbiamo

$$(22) \quad \frac{\partial x}{\partial n} \frac{1}{\text{sen}(\widehat{tn})} = \frac{\cos nx}{\text{sen}(\widehat{tn})} = \cos vx = \frac{\partial x}{\partial v}; \quad \frac{\partial y}{\partial n} \frac{1}{\text{sen}(\widehat{tn})} = \frac{\cos ny}{\text{sen}(\widehat{tn})} = \cos vy = \frac{\partial y}{\partial v}.$$

essendo  $v$  la normale ad  $l$  situata nel piano  $\alpha$ , diretta verso l'interno di  $\alpha$ . Tenendo conto della relazione

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$$

l'ultimo termine della (21) si scriverà

$$\pi \left\{ \int_l \frac{\partial \psi}{\partial v} dl + \int_{\alpha} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) d\alpha \right\}$$

che per il lemma di Green sappiamo essere eguale a zero. Otteniamo dunque la formula

$$(23) \quad \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{t - t_1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi d\sigma + \\ + \int_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma = 0.$$

« 9. Poniamo

$$\int_0^{\theta} \log(1 - \theta^2) \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \theta^2}} = f(\theta)$$

« Si verifica facilmente che

$$\chi_1 = \int_0^{t-t_1} \log \left( \frac{r^2 - u^2}{r} \right) \frac{du}{\sqrt{r^2 - u^2}} = f \left( \frac{t - t_1}{r} \right) + \log r \cdot \arcsen \frac{t - t_1}{r}$$

soddisfa l'equazione (5). Quindi potremo prendere nella (16)

$$\chi = \chi_1 - f(1) - \frac{\pi}{2} \log r.$$

« Poichè  $\chi$  risulta nullo sopra  $C'$ , così nella (16) sparirà il secondo integrale. Facendo impiccolire indefinitamente  $\varepsilon$ , il terzo integrale tenderà verso zero; quindi chiamando  $\Pi'$  il primo integrale, avremo

$$(16'') \quad \Pi' + \int_{\alpha} \left[ \frac{\log r}{r} \psi + \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] d\alpha = 0.$$

« Analogamente prendendo nella (17)

$$\chi = \chi_1 + f(1) + \frac{\pi}{2} \log r$$

e chiamando  $\Pi''$  il primo integrale otterremo

$$\Pi'' - \int_{\alpha} \left[ \frac{\log r}{r} \psi - \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] d\alpha = 0,$$

onde sommando questa equazione membro a membro colle (16'') risulterà

$$(24) \quad \Pi' + \Pi'' + 2 \int_{\alpha} \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \frac{\partial \psi}{\partial t} d\alpha = 0.$$

« Ma questa eguaglianza vale qualunque sia  $t_1$ , perciò derivando rapporto a  $t_1$ ; si avrà

$$(25) \quad \frac{\partial}{\partial t_1} (\Pi' + \Pi'') + 2 \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\alpha} \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \frac{\partial \psi}{\partial t} d\alpha = 0.$$

« Abbiamo ora

$$\begin{aligned} \Pi' + \Pi'' = & \int_{\sigma} \left\{ \log \left( \frac{r^2 - (t-t_1)^2}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \arccos \frac{t-t_1}{r} \right\} \psi - \left[ f \left( \frac{t-t_1}{r} \right) + \log r \arccos \frac{t-t_1}{r} \right] \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \} d\sigma + \\ & + \frac{\pi}{2} \left\{ \int_{\sigma'} \psi \frac{\partial \log r}{\partial n} d\sigma' - \int_{\sigma''} \psi \frac{\partial \log r}{\partial n} d\sigma'' \right\} + \\ & + \int_{\sigma'} \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma' - \\ & - \int_{\sigma''} \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma'' \end{aligned}$$

quindi derivando otterremo

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_1} (\Pi' + \Pi'') = & \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \log \left( \frac{r^2 - (t-t_1)^2}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi d\sigma + \\ & + \int_{\sigma} \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \psi d\sigma + \\ & + \int_{\sigma} \log \left( \frac{r^2 - (t-t_1)^2}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t-t_1)^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma - \\ & - \pi \int_l \psi \frac{\partial \log r}{\partial n} \frac{dl}{\sin(tn)} - \\ & - 2 \int_l \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) \frac{dl}{\sin(tn)}. \end{aligned}$$

« Inoltre si ha

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\alpha} \left( f(1) + \frac{\pi}{2} \log r \right) \frac{\partial \psi}{\partial t} d\alpha = & f(1) \left\{ \int_{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} \frac{dl}{\sin(tn)} + \right. \\ & \left. + \int_{\alpha} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} d\alpha \right\} + \frac{\pi}{2} \left\{ \int_l \log r \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} \frac{ds}{\sin(nl)} + \int_{\alpha} \log r \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} d\alpha \right\}. \end{aligned}$$

« Avuto riguardo alle relazioni (22) ed al lemma di Green, la (25) potrà quindi scriversi

$$(26) \quad \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \log \left( \frac{r^2 - (t - t_1)^2}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi d\sigma +$$

$$+ \int_{\sigma} \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \psi d\sigma +$$

$$+ \int_{\sigma} \log \left( \frac{r^2 - (t - t_1)^2}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma +$$

$$+ \pi \left\{ \int_l \left( \log r \frac{\partial \psi}{\partial \nu} - \psi \frac{\partial \log r}{\partial \nu} \right) dl + \int_{\alpha} \log r \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) d\alpha \right\} = 0.$$

« Ma pel teorema di Green, il termine scritto nell'ultima linea è eguale a  $2\pi^2 \psi(x_1, y_1, t_1)$ , per conseguenza otteniamo finalmente la formola

$$(27) \quad -2\pi^2 \psi(x_1, y_1, t_1) = \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\sigma} \log \left( \frac{r^2 - (t - t_1)^2}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \left( \frac{\partial t}{\partial n} + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \psi d\sigma +$$

$$+ \int_{\sigma} \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \psi d\sigma +$$

$$+ \int_{\sigma} \log \left( \frac{r^2 - (t - t_1)^2}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - (t - t_1)^2}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial n} \right) d\sigma.$$

« Supponendo che la superficie  $\sigma$  si riduca ad una superficie cilindrica avente le generatrici parallele all'asse  $t$  le due formole (27) e (23) si riducono immediatamente alle (3) e (4) ».

**Fisica.** — *Influenza del magnetismo trasversale sulle variazioni di resistenza del ferro e del nichel magnetizzati longitudinalmente* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. M. CANTONE, presentata dal Socio BLASERNA.

« In altra Nota <sup>(2)</sup> ho esposto i risultati di alcune mie ricerche *Sulle variazioni di resistenza del ferro e del nichel nel campo magnetico*, mostrando che per i fili come per i nastri di questi metalli, concordemente a quanto si era trovato per le lamine, si produce aumento di resistenza nella posizione *longitudinale*, cioè quando quei corpi sono disposti secondo la loro lunghezza nella direzione del campo, e decremento nella posizione *trasversale*,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di fisica della R. Università di Palermo. Settembre, 1892.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. dei Lincei, I, 1° sem., 1892, p. 424.



e facendo notare come la mancanza delle opportune cautele possa in questo secondo caso portare a risultati opposti a quelli da me avuti.

« Per fili di ferro e di nichel disposti *longitudinalmente* si è trovato dai vari sperimentatori che hanno fatto ricerche in proposito, aumento di resistenza, eccezione fatta dell'Auerbach (<sup>1</sup>), il quale studiando l'influenza della intensità della corrente che attraversa i fili di ferro e di acciaio magnetizzati *longitudinalmente* trova che in alcuni casi la resistenza aumenta, in altri diminuisce, e sviluppa una teoria per dare spiegazione dei fatti osservati.

« Or siccome nelle mie precedenti ricerche non si è resa manifesta alcuna azione del magnetismo trasversale, dovuto al passaggio della corrente, sul fenomeno delle variazioni di resistenza nel campo magnetico, ho creduto opportuno riprendere l'esame della questione, e qui mi permetto di comunicarne i risultati.

« Prendo le mosse da talune esperienze sul nichel di cui mi sono occupato nella citata nota. In essa a pag. 428 si dice che *nei casi in cui si sostituì un elemento Bunsen ai due agenti d'ordinario nel ponte non si modificarono sensibilmente i valori delle variazioni di resistenza.*

« Per mostrare sin dove sia esatta una tale asserzione riporto nella seguente tabella i risultati avuti coi fili e nastri di nichel, quando si adoperò nel ponte per una serie la corrente di due coppie Bunsen e per un'altra quella di un solo elemento. Il campo magnetico in quelle ricerche era fornito da un'elettrocalamita messa in azione da una pila di 6 elementi Bunsen. Le forze magnetiche  $F$  sono qui espresse in unità assolute (C. G. S.) e le  $\mathcal{A}$ , indicanti in *centomillesimi* i rapporti fra le variazioni di resistenza e le resistenze totali, sono affette da indici che denotano il numero delle coppie Bunsen impiegate nel ponte.

*Posizione trasversale.*

| $P_{Ni}^{(2)}$ |                 |                 | $P_{Ns}^{(2)}$ |                 |                 | $Z_{Ni}^{(2)}$ |                 |                 | $R_{Nf}$ |                 |                 | $S_{Nf}$ |                 |                 |
|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------|
| F              | $\mathcal{A}_2$ | $\mathcal{A}_1$ | F              | $\mathcal{A}_2$ | $\mathcal{A}_1$ | F              | $\mathcal{A}_2$ | $\mathcal{A}_1$ | F        | $\mathcal{A}_2$ | $\mathcal{A}_1$ | F        | $\mathcal{A}_2$ | $\mathcal{A}_1$ |
| 125            | — 23            | — 19            | 125            | — 30            | — 44            | 136            | — 29            | — 34            | 125      | — 4             | —               | 128      | — 2             | 0               |
| 602            | — 187           | — 198           | 596            | — 193           | — 202           | 591            | — 232           | — 226           | 571      | — 7             | —               | 602      | — 24            | — 16            |
| 1046           | — 447           | — 466           | 1024           | — 427           | — 419           | 988            | — 501           | — 493           | 977      | — 30            | — 29            | 1051     | — 68            | — 64            |
| 1640           | — 897           | — 911           | 1584           | — 787           | — 787           | 1518           | — 886           | — 900           | 1506     | — 157           | — 169           | 1631     | — 221           | — 210           |
| 2158           | — 1194          | — 1206          | 2081           | — 1033          | — 1051          | 1967           | — 1069          | — 1048          | 1953     | — 340           | — 330           | 2156     | — 441           | — 432           |
| 2414           | — 1256          | — 1246          | 2350           | — 1108          | — 1123          | 2233           | — 1137          | — 1132          | 2206     | — 490           | — 475           | 2403     | — 590           | — 587           |
| 2702           | — 1268          | — 1262          | 2633           | — 1180          | — 1201          | 2511           | — 1167          | — 1177          | 2489     | — 679           | — 663           | 2686     | — 789           | — 770           |
| 2883           | — 1288          | — 1276          | 2810           | — 1202          | — 1218          | 2683           | — 1170          | — 1283          | 2644     | — 798           | — 748           | 2885     | — 907           | — 902           |

(<sup>1</sup>) Wied. Ann. 5, p. 289, 1878.

*Posizione longitudinale*

| $Z_{Nl}$ |       |       | $Z_{Ns}$ |       |       | $R_{Ng}$ |       |       | $R_{Nf}$ |       |       |
|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| F        | $A_2$ | $A_1$ | F        | $A_2$ | $A_1$ | F        | $A_2$ | $A_1$ | F        | $A_2$ | $A_1$ |
| 27,6     | 284   | 250   | 30,4     | 202   | 193   | 28,7     | 289   | 300   | 27,6     | 238   | 259   |
| 106,1    | 774   | 764   | 112,8    | 602   | 602   | 125,5    | 828   | 852   | 101,4    | 645   | 647   |
| 192,6    | 992   | 1003  | 212,8    | 833   | 821   | 227,2    | 1140  | 1073  | 180,2    | 880   | 866   |
| 322,0    | 1196  | 1195  | 360,4    | 1054  | 1059  | 377,8    | 1341  | 1328  | 305,4    | 1098  | 1063  |
| 451,6    | 1317  | 1300  | 493,3    | 1177  | 1177  | 536,4    | 1433  | 1383  | 417,6    | 1215  | 1189  |
| 529,5    | 1357  | 1331  | 576,2    | 1236  | 1220  | 618,2    | 1458  | 1456  | 472,6    | 1256  | 1216  |
| 618,8    | 1412  | 1410  | 662,5    | 1272  | 1265  | 695,6    | 1486  | 1497  | 562,1    | 1307  | 1252  |
| 671,0    | 1431  | 1435  | 700,6    | 1296  | 1286  | 738,7    | 1500  | 1534  | 602,5    | 1331  | 1290  |

« È notevole, come si vede, l'accordo che presentano i valori di  $A_1$  e  $A_2$  per ciascun filo o nastro; però è da osservare da una parte che i precedenti risultati si riferiscono ad esperienze fatte con forze magnetiche assai grandi, e d'altro canto che dall'esame ora riferito sono esclusi i metalli cimentati dall'Auerbach. Ulteriori esperienze furono quindi intraprese allo scopo di rendere completo il nostro studio.

« Si sostituì per esse all'elettrocalamita il rocchetto usato nell'esame dell'isteresi relativa alle variazioni di resistenza (<sup>1</sup>), vi si fece circolare la corrente di una pila Bunsen con un numero di coppie variabili da 1 a 3, ed in ciascun caso si fece variare l'intensità della corrente per mezzo di un reocordo: le forze magnetiche alle quali assoggettai i fili riuscirono così comprese fra 4 e 80 u. a.

« Con un magnetometro si procedè alla misura della intensità magnetica suscitata nel corpo che si cimentava dal rocchetto per le varie intensità di corrente che in esso circolavano.

« Per la misura delle variazioni di resistenza operai col nichel come nel caso delle precedenti ricerche (<sup>2</sup>), usando cioè un ponte a cassetto di Carpentier, che mi permetteva di misurare direttamente i centesimi di *ohm* e di apprezzare con sicurezza, per mezzo della scala di un galvanometro Deprez e d'Arsonval annesso a quell'apparecchio, i decimillesimi di *ohm*. Nel ponte agiva una pila di elementi Bunsen variabili di numero da 1 a 3.

« Le esperienze si condussero nel modo seguente. Allo scopo di eliminare le incertezze cui potevano dar luogo le prime magnetizzazioni, si cominciò col

(<sup>1</sup>) V. Rend. Acc. dei Lincei I, 2° sem. 1892, p. 119.

(<sup>2</sup>) Per maggiori dettagli V. l. c., p. 120.

far passare per il rocchetto la corrente di massima intensità, per modo da fare acquistare al conduttore in esame il massimo magnetismo residuo di cui era suscettibile relativamente al limite più elevato di forza magnetica cui in seguito lo si sottopose (<sup>1</sup>). Si produssero quindi le serie di magnetizzazioni per forze crescenti con tre coppie nel rocchetto ed una nel ponte, e si determinò il valore di  $\frac{1}{100}$  di *ohm* in divisioni della scala del galvanometro. Ag-

giunto poscia un elemento al ponte, si ripeté la serie di magnetizzazioni e si cercò il nuovo valore di quella resistenza. Allo stesso modo vennero condotte le altre serie nell'ordine con cui sono indicate nelle varie tabelle.

« Quella che segue riguarda le esperienze eseguite col rocchettino di nichel  $R_{N_g}$ . Per ogni forza magnetizzante nelle diverse serie si fecero tre o quattro determinazioni di variazioni di resistenza, e poichè si ebbero nei singoli casi valori assai concordanti per gli spostamenti letti sulla scala del galvanometro, vennero registrate nelle colonne *d* le medie delle anzidette letture. La stessa tabella porta oltre nella prima riga orizzontale l'indicazione del numero di coppie che agivano nel rocchetto magnetizzante e nel ponte mediante appositi indici apposti rispettivamente alle lettere R e P, che servono a denotare *corrente al rocchetto* e *corrente al ponte*.

*Nichel*

| $R_3 P_1$ |          |          |                 | $R_3 P_2$ |          |          |                 | $R_2 P_3$ |          |          |                 | $R_1 P_3$ |          |          |                 |
|-----------|----------|----------|-----------------|-----------|----------|----------|-----------------|-----------|----------|----------|-----------------|-----------|----------|----------|-----------------|
| F         | <i>d</i> | <i>A</i> | $A \times 10^8$ | F         | <i>d</i> | <i>A</i> | $A \times 10^8$ | F         | <i>d</i> | <i>A</i> | $A \times 10^8$ | F         | <i>d</i> | <i>A</i> | $A \times 10^8$ |
| 12,0      | 0,31     | 79       | 8,00            | 12,0      | 0,57     | 72       | 7,66            | 8,0       | 0,62     | 55       | 8,34            | 4,0       | 0,29     | 25       | 7,57            |
| 19,3      | 0,47     | 120      | 7,53            | 19,2      | 0,99     | 130      | 8,04            | 13,0      | 0,94     | 88       | 7,78            | 6,4       | 0,43     | 37       | 7,17            |
| 31,9      | 0,87     | 221      | 7,72            | 31,5      | 1,75     | 221      | 7,89            | 21,5      | 1,61     | 142      | 7,73            | 10,8      | 0,85     | 73       | 8,52            |
| 52,6      | 1,51     | 383      | 7,81            | 51,6      | 2,98     | 375      | 7,75            | 35,4      | 2,74     | 242      | 7,44            | 18,1      | 1,39     | 119      | 8,13            |
| 68,9      | 1,98     | 503      | 7,82            | 66,7      | 3,90     | 493      | 7,90            | 46,6      | 3,83     | 338      | 7,70            | 23,9      | 1,75     | 150      | 7,36            |
| Medie     |          |          | 7,78            |           |          |          | 7,85            |           |          |          | 7,80            |           |          |          | 7,75            |

« Dal confronto fra i valori di *A* relativi ad  $R_3 P_1$  ed  $R_3 P_2$  si deduce come anche per valori del campo piuttosto bassi, il raddoppiare la intensità della corrente che passa attraverso il filo di nichel non alteri i risultati rela-

(<sup>1</sup>) Con questo processo si avea magnetismo residuo costante in ogni serie nel caso del nichel, non così per il ferro e l'acciaio. L'operare con metalli allo stato neutro non era richiesto nel mio lavoro di revisione, anzitutto perchè l'Auerbach operò spesso con fili già magnetizzati, ed in secondo luogo perchè il ferro pare non presenti, come il nichel, variazioni di resistenza alle prime magnetizzazioni diverse da quelle che si hanno per uguali forze nello stato *normale*.

tivi alle variazioni di resistenza. Ma una prova più manifesta della influenza trascurabile che ha la corrente lungo il filo sui valori di  $\mathcal{A}$  si può avere qualora si ricorra al diagramma che rappresenta l'andamento di  $\mathcal{A}$  in funzione di  $F$ , giacchè i punti dati dall'esperienza per tutti i valori di  $\mathcal{A}$  della precedente tabella individuano nettamente una linea con andamento assai regolare. Non riporto il diagramma da me ottenuto, perchè adoperando una piccola scala non si riuscirebbe a distinguere i punti appartenenti alle varie serie; dirò solo che la curva tracciata tende ad incontrare l'asse delle  $\mathcal{A}$  vicino all'origine e dal lato positivo. Il che tenderebbe ad escludere la possibilità di avere valori negativi di  $\mathcal{A}$  per forze magnetizzanti piccolissime, anche nel caso di correnti piuttosto forti che attraversano il filo.

« Per altro si può vedere che l'influenza di tale corrente è trascurabile dal fatto che la legge del Goldhammer, per la quale sarebbero le variazioni di resistenza proporzionali ai quadrati delle intensità magnetiche, si può applicare con una certa approssimazione a tutti i risultati sopra esposti. Ed in vero se si pone:

$$\mathcal{A} = A (I^2 - I_0^2),$$

dove  $I$  indica l'intensità magnetica per ciascun valore del campo, ed  $I_0$  l'intensità relativa al magnetismo residuo che il conduttore possiede al principio della serie cui si riferisce  $I$ , si trovano per  $A$  i valori dati in apposite colonne della tabella precedente, i quali risultano assai vicini fra loro e pressochè uguali per le diverse serie.

« Seguono le esperienze relative al ferro.

« Esse vennero condotte alla stessa maniera delle altre sul nichel, se non che si riconobbe la necessità di modificare alquanto l'apparecchio per la misura delle variazioni di resistenza. Trattandosi infatti in questo caso di variazioni assai più piccole di quelle che subisce il nichel, occorreva una sensibilità più elevata, ed una maggior cura bisognava porre perchè i risultati non fossero affetti da errori provenienti dall'azione termica della corrente che passava per il ferro. Quanto al riscaldamento del rocchetto era autorizzato a non preoccuparmene per le considerazioni fatte altra volta in proposito<sup>(1)</sup>.

« Dopo vari tentativi mi son fermato alla disposizione che passo a descrivere. Formai un ponte con due lati costituiti da rocchetti di filo di pacfong aventi resistenza esattamente uguali (1 *ohm* circa), e portante negli altri due lati il rocchetto di filo che si voleva studiare ed uno compagno nel quale si riduceva la lunghezza del filo in modo da dare a questo la stessa resistenza del primo. Si munirono tali rocchetti di fili grossi di rame che servivano a collegarli al ponte curando che le loro resistenze fossero parimenti uguali. E si riuscì a regolare così bene le due coppie di lati del ponte, che anche facendo agire in esso la corrente di tre coppie Bunsen, non solo si aveano spostamenti

(1) V. I. c., p. 120.

piccolissimi alla scala del galvanometro, ma si potea tener chiuso il circuito parecchi secondi senza avere ulteriore movimento apprezzabile dopo il primitivo.

« L'apparecchio era munito di tasti analoghi a quelli dei ponti a cassetto. Esso permetteva inoltre per opportuna disposizione d'inserire nel lato che conteneva il filo in esame, un rocchetto di filo di rame avente resistenza nota (*ohm* 0,0104), allo scopo di valutare per mezzo delle letture sulla scala del galvanometro le variazioni di resistenza in frazioni di *ohm*. Dai valori avuti per la resistenza di questo rocchetto in divisioni della detta scala, si potè riconoscere che la sensibilità del nuovo apparecchio per i vari fili cimentati era all'incirca tripla di quella che si aveva col ponte Carpentier.

« Dei fili di ferro uno venne collocato nel rocchetto magnetizzante, e l'altro ad una distanza dal magnetometro sufficiente perchè non si producessero alterazioni nel campo in prossimità di questo apparecchio.

« Ciò posto riporto nelle seguenti tabelle i risultati ottenuti, indicando in ognuna di esse il raggio *r* del filo, la sua lunghezza totale *l* e la sua resistenza *ρ*. La lunghezza comune dei vari rocchettini, nei quali il filo era avvolto come nel caso del nichel, fu di 25 c. m. Le *A* sono espresse in *milionesimi*.

*Ferro ricotto*  $r = 0^{\text{mm}},265$   $l = 3^{\text{m}},520$   $\rho = 1^{\text{ohm}},9950$ .

| F    | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>2</sub> |          | F    | R <sub>1</sub> P <sub>2</sub> |          | R <sub>1</sub> P <sub>3</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |
|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
|      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> |      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>A'</i>                     |
| 10,9 | 0,19                          | 68       | 0,35                          | 66       | 8,4  | 0,04                          | 8        | 0,07                          | 9        | —                             |
| 17,7 | 0,38                          | 136      | 0,76                          | 144      | 5,4  | 0,10                          | 9        | 0,12                          | 16       | —                             |
| 29,4 | 0,85                          | 304      | 1,68                          | 308      | 9,1  | 0,19                          | 37       | 0,30                          | 40       | —                             |
| 48,8 | 1,23                          | 439      | 2,53                          | 478      | 15,3 | 0,58                          | 111      | 0,77                          | 103      | 112                           |
| 64,1 | 1,56                          | 557      | 3,15                          | 595      | 20,2 | 0,96                          | 185      | 1,41                          | 187      | 172                           |
| 71,9 | 1,71                          | 611      | 3,43                          | 648      | 22,6 | 1,15                          | 221      | 1,58                          | 210      | 206                           |

*Ferro ricotto*  $r = 0^{\text{mm}},560$   $l = 2^{\text{m}},518$   $\rho = 0,4127$ .

| F    | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>2</sub> |          | F    | R <sub>1</sub> P <sub>2</sub> |          | R <sub>1</sub> P <sub>3</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |
|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
|      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> |      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>A'</i>                     |
| 10,4 | 0,03                          | 16       | 0,06                          | 23       | 3,9  | 0,01                          | 4        | 0,01                          | 3        | —                             |
| 16,8 | 0,09                          | 54       | 0,19                          | 68       | 6,1  | 0,02                          | 7        | 0,02                          | 5        | —                             |
| 27,6 | 0,26                          | 156      | 0,36                          | 130      | 9,8  | 0,04                          | 13       | 0,05                          | 11       | —                             |
| 45,2 | 0,44                          | 264      | 0,75                          | 270      | 16,0 | 0,18                          | 63       | 0,23                          | 59       | 49                            |
| 58,7 | 0,51                          | 306      | 0,99                          | 356      | 21,0 | 0,31                          | 108      | 0,35                          | 90       | 94                            |
| 67,6 | 0,64                          | 384      | 1,04                          | 374      | 22,0 | 0,35                          | 122      | 0,43                          | 110      | 103                           |



*Ferro crudo*  $r=0^{\text{mm}},41$   $l=2^{\text{m}},518$   $\varrho=0^{\text{ohm}},5871$ .

| F    | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>2</sub> |          | F    | R <sub>1</sub> P <sub>2</sub> |          | R <sub>1</sub> P <sub>3</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |
|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
|      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> |      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>A'</i>                     |
| 9,7  | 0,06                          | 31       | 0,10                          | 29       | 3,9  | 0,06                          | 16       | 0,10                          | 20       | —                             |
| 15,6 | 0,15                          | 78       | 0,28                          | 82       | 6,5  | 0,08                          | 22       | 0,14                          | 29       | —                             |
| 25,4 | 0,36                          | 188      | 0,56                          | 165      | 10,7 | 0,17                          | 46       | 0,20                          | 40       | 37                            |
| 41,4 | 0,66                          | 345      | 1,19                          | 350      | 17,8 | 0,45                          | 122      | 0,54                          | 109      | 102                           |
| 54,1 | 0,76                          | 397      | 1,44                          | 423      | 23,8 | 0,66                          | 179      | 0,90                          | 182      | 170                           |
| 59,8 | 0,94                          | 491      | 1,64                          | 482      | 25,9 | 0,73                          | 199      | 1,08                          | 218      | 193                           |

*Acciaio*  $r=0^{\text{mm}},50$   $l=2^{\text{m}},518$   $\varrho=0,6692$ .

| F    | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>2</sub> |          | F    | R <sub>1</sub> P <sub>2</sub> |          | R <sub>1</sub> P <sub>3</sub> |          | R <sub>3</sub> P <sub>1</sub> |
|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
|      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> |      | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>d</i>                      | <i>A</i> | <i>A'</i>                     |
| 12,0 | 0,06                          | 21       | 0,11                          | 24       | 4,1  | 0,08                          | 17       | 0,17                          | 25       | —                             |
| 19,7 | 0,14                          | 52       | 0,31                          | 66       | 6,6  | 0,09                          | 19       | 0,24                          | 35       | —                             |
| 32,8 | 0,29                          | 110      | 0,56                          | 120      | 11,1 | 0,14                          | 30       | 0,30                          | 43       | —                             |
| 54,3 | 0,48                          | 181      | 0,95                          | 203      | 18,5 | 0,27                          | 57       | 0,44                          | 64       | 47                            |
| 70,9 | 0,75                          | 283      | 1,33                          | 284      | 24,5 | 0,40                          | 84       | 0,58                          | 85       | 73                            |
| 80,0 | 0,81                          | 306      | 1,59                          | 340      | 27,5 | 0,40                          | 84       | 0,60                          | 88       | 86                            |

« I diagrammi relativi ai risultati sopra esposti, e che qui non riproduco per la stessa ragione avanti addotta, mostrano che, eccezione fatta forse per l'acciaio relativamente al quale si ha qualche incertezza, le *A* sono, come per il nichel, funzioni di F ed indipendenti dalla intensità della corrente che passa per il filo in esame.

« Volendo dare un'idea dell'accordo che presentano i miei risultati rispetto al comportamento ora indicato, ho seguito un metodo che viene in certa maniera a sostituire quello grafico<sup>(1)</sup>.

« Ho segnato per ogni tabella nell'ultima colonna *A'* i valori della variazione di resistenza che si ricavano per interpolazione dalle serie R<sub>3</sub> P<sub>1</sub>, quando cioè si ha il massimo numero di elementi nella corrente del rocchetto

(1) Non ho potuto servirmi dello stesso criterio adoperato per il nichel, perchè la legge del Goldhammer non sarebbe seguita dal ferro e dall'acciaio, almeno stando alle misure della intensità fatte allo stesso modo che per il nichel (V. l. c., p. 120).

ed il minimo nel ponte, per metterli in confronto con quelli che si producono usando il massimo numero di elementi nel ponte ed il minimo nel rocchetto, e per mostrare come la corrente che passa lungo il filo non influisca in modo sensibile sulle variazioni di resistenza.

« Resta poi escluso che si abbiano valori di  $\mathcal{A}$  negativi, e questo non solo per le esperienze cui si riferiscono le precedenti tabelle, ma anche per altre nelle quali operando con forze magnetizzanti inferiori a 4 unità si sono avute variazioni di resistenza appena apprezzabili, peraltro mai negative.

« Se l'Auerbach ha trovato che la resistenza in taluni casi diminuisce è da pensare che qualche grave causa di errore abbia dovuto alterare i risultati delle di lui esperienze, e questo sospetto viene avvalorato per ciò che i limiti di variazioni di resistenza cui egli perviene (da  $\mathcal{A} = -0,0186$  a  $\mathcal{A} = 0,0281$ ), sono assai maggiori di quelli che darebbero le più accurate esperienze odierne.

« Vero si è che il prof. Tomlinson <sup>(1)</sup> perviene a limiti ancora più elevati, ma appunto per tale circostanza i di lui risultati sono accolti con poca fiducia dai fisici, compreso l'Auerbach; per cui è da sospettare che le diminuzioni di resistenza trovate dal Tomlinson nell'acciaio magnetizzato longitudinalmente, sieno anch'esse dovute a cause di errori ».

**Elettricità.** — *Campo elettrico rotante e rotazioni dovute all'isteresi elettrostatica* <sup>(2)</sup>. Nota dell'ing. RICCARDO ARNÒ, presentata dal Socio G. FERRARIS.

« Nelle note sue ricerche sulle *rotazioni elettrodinamiche prodotte per mezzo di correnti alternate* <sup>(3)</sup> il prof. Galileo Ferraris dimostrava che per mezzo di due semplici correnti alternate, operanti in spirali immobili, si può generare un campo magnetico rotante ed ottenere quindi, in grazia degli stessi fenomeni d'induzione che si presentano nell'antica e classica esperienza di Arago, la rotazione di un corpo conduttore, per esempio di un cilindro di rame, collocato in quel campo. In una delle sue esperienze fondamentali il Ferraris dimostrava però ancora che in un campo magnetico rotante un cilindro di ferro si pone in rotazione, anche quando esso è sezionato per modo che non si possano produrre correnti indotte di Foucault: in questo caso egli notava essere la rotazione dovuta all'isteresi magnetica, al ritardo, cioè, col quale la magnetizzazione del ferro segue la rotazione del campo magnetico.

<sup>(1)</sup> Proc. R. Soc. 27, pag. 109, 1878.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrotecnica del R. Museo Industriale Italiano in Torino.

<sup>(3)</sup> Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XXIII, p. 360.

« Le mie esperienze furono intraprese seguendo quest'ordine d'idee e mettono in chiaro che fenomeni corrispondenti a quelli che si verificano nell'esperimento del cilindro di ferro sezionato, si presentano allorchando si sostituiscono alle forze magnetiche forze elettriche ed ai corpi magnetici corpi dielettrici.

« Che nei mezzi dielettrici, sotto l'influenza di un campo elettrostatico alternativo, si verifichi un fenomeno di *isteresi elettrostatica*, analogo a quello di isteresi magnetica, che si presenta nei corpi magnetici collocati in un campo magnetico alternativo, risultava di già, anche prima delle esperienze del sig. Proteus Steinmetz <sup>(1)</sup>, per il semplice fatto che nel dielettrico di un condensatore, inserito nel circuito di una forza elettromotrice alternativa, avviene un consumo di energia, che si manifesta con una produzione di calore nel coibente. Era quindi facile prevedere che un fenomeno analogo a quello della rotazione di un cilindro sezionato di materia magnetica si sarebbe dovuto ottenere sperimentando sopra un cilindro di materia isolante collocato in un *campo elettrico rotante*. Anche in questo caso la rotazione del cilindro dovrebbe infatti avvenire in grazia del ritardo con cui la polarizzazione del dielettrico segue la rotazione del campo elettrico a cui è dovuta.

« Ciò posto, era naturale che, per verificare sperimentalmente queste previsioni, io ricorressi a considerazioni ed a disposizioni analoghe a quelle di

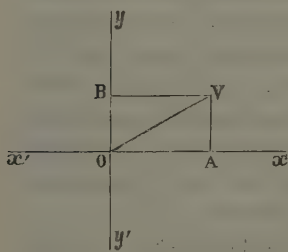


FIG. 1.

cui si servì il prof. Ferraris nelle sue esperienze sulle rotazioni elettrodinamiche. Se, infatti, in un punto *O* (fig. 1) si sovrappongono, invece di due campi magnetici, come faceva il Ferraris, due campi elettrici, di direzioni *Ox* ed *Oy* diverse, essi danno luogo, analogamente, ad un campo elettrico risultante, l'intensità *OV* del quale si ottiene componendo le intensità *OA*, *OB* dei due campi elettrici come due forze, purchè però lo spazio, in cui i due campi si trovano,

sia occupato da materia, la cui costante dielettrica abbia in tutti i punti il medesimo valore. Se poi i due campi elettrici componenti variano colla legge sinusoidale, hanno il medesimo periodo e presentano una differenza di fase, allora il punto *V* descrive un'ellisse di centro *O*, che si riduce ad un cerchio se le intensità massime dei due campi componenti sono uguali, e se, supposte normali fra di loro le direzioni dei due campi stessi, il valore angolare della differenza di fase è uguale a 90°. In questo caso particolare il campo elettrico risultante ha un'intensità costante ed una direzione rotante con velocità uniforme. E come i due campi magnetici destinati a generare un campo magnetico rotante si possono ottenere per mezzo di due

(1) Elektrotechnische Zeitschrift; 29 aprile 1892. Dielektrische Hysteresis, der Energieverlust in dielektrischen Medien unter dem Einfluss eines wechselnden elektrostatichen Feldes.

correnti alternate circolanti in due spirali immobili ed incrociate, così i due campi elettrici necessari per produrre un campo elettrico rotante possono essere ottenuti mediante due differenze di potenziali alternative tra due coppie di lastre metalliche fisse ed incrociate.

« Per ricavare le due differenze di potenziali necessarie per il mio esperimento, senza dover ricorrere ad una apposita macchina dinamo-elettrica od elettrostatica polifase, ricorsi ad una disposizione analoga ad una di quelle di cui si servì il prof. Ferraris, nei suoi classici esperimenti, per ricavare da un unico circuito le due correnti alternative, di cui egli abbisognava per la produzione del suo campo magnetico rotante: intendo parlare della disposizione, che consiste nell'adoperare le correnti di due circuiti derivati, nei quali sono inserite resistenze apparenti uguali, ma costituite essenzialmente l'una da una grande resistenza reale e l'altra da una grande impedenza induttiva. Le stesse considerazioni, che valgono per due tratti di circuito in parallelo, si possono infatti ripetere per due tratti di circuito in serie, purchè si considerino le differenze di potenziali, esistenti alle estremità di questi, in luogo delle correnti, da cui quelli sono percorsi: mentre nel primo caso la corrente principale si scinde in due correnti presentanti la differenza di fase necessaria per la produzione del campo magnetico rotante, nel secondo caso la differenza di potenziali data si suddivide in due differenze di potenziali spostate anch'esse nella loro fase, come conviene per la generazione del campo elettrico rotante. Giova però subito notare che anche in questo, come nell'altro caso, si può ottenere la voluta differenza di fase ricorrendo all'impiego di condensatori. Anzi, un tale impiego, il quale nelle esperienze sui campi magnetici rotanti non è scevro di difficoltà pratiche, si presenta comodissimo qui, ove, trattandosi di altissimi potenziali e di debolissime correnti, non occorrono che piccole capacità elettrostatiche.

« Nella figura 2 è indicato schematicamente il collegamento dei circuiti nelle mie esperienze. In *M* è rappresentata una macchina Siemens a corrente alternativa a bassa tensione, in *r* un reostato industriale, in *E* un elettrodinamometro di Siemens, in *V* un voltmetro di Cardew ed in *PQ*, *RS* rispettivamente le spirali primaria e secondaria di un grande rocchetto di Ruhmkorff, privato del commutatore e adoperato come semplice trasformatore destinato a produrre tra i due punti *R* ed *S* una notevole differenza di potenziali, com'è necessario per l'esperimento. Nel circuito secondario di tale apparecchio sono inseriti una grande resistenza reale *AB*, priva di induzione

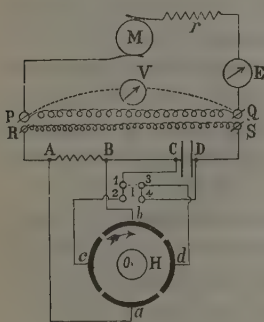


FIG. 2.

propria, ed un condensatore *CD*, la capacità elettrostatica del quale può anche

essere piccolissima. I quattro punti  $A, B, C, D$  sono messi rispettivamente in comunicazione con quattro lastre di rame verticali alquanto incurvate  $a, b, c, d$ , disposte come è indicato nello schema. Un commutatore a mercurio  $I$  serve ad invertire le congiunzioni delle due lastre  $c$  e  $d$  coi punti  $C$  e  $D$ . Un voltmetro elettrostatico di Thomson, non rappresentato in figura, serve alla

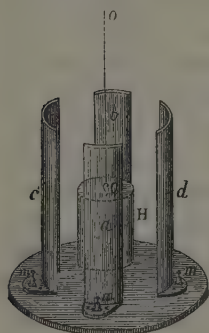


Fig. 3.

misura delle differenze di potenziali tra  $A, B$  e  $C, D$ . Nella figura 3 è rappresentata schematicamente in prospettiva la disposizione delle quattro lastre  $a, b, c, d$ , racchiudenti lo spazio in cui si vuol produrre il campo elettrico rotante, le quali, per rendere più chiara la figura, si sono supposte molto più strette di quanto esse sono effettivamente: nella verticale  $O O$  è indicato l'asse dell'apparecchio ed in  $m$  i morsetti per mezzo dei quali le quattro lastre sono collegate coi punti  $A, B, C, D$  (fig. 2).

« Così disposte le cose, è facile prevedere quanto è stato verificato coll'esperienza. Prendiamo infatti a considerare il circuito secondario del trasformatore, comprendente la spirale secondaria  $RS$  del medesimo,

la resistenza  $AB$  ed il condensatore  $CD$ , e diciamo  $i$  l'intensità della corrente in tale circuito,  $V_1$  e  $V_2$  rispettivamente le differenze di potenziali esistenti fra le estremità della resistenza  $AB$  e tra le armature del condensatore  $CD$ . Sappiamo che, mentre tra la corrente  $i$  e la differenza di potenziali  $V_1$  non vi ha differenza di fase, la corrente  $i$  precede di un quarto di periodo la differenza di potenziali  $V_2$ . Dunque  $V_2$  è in ritardo di un quarto di periodo rispetto a  $V_1$ . Un semplice sguardo alla figura 2 è allora sufficiente per far prevedere che il campo elettrico, generato dalle due differenze di potenziali alternative  $V_1$  e  $V_2$ , nello spazio racchiuso tra le quattro lastre  $a, b, c, d$ , deve rotare nel senso delle lancette di un orologio, quando il commutatore  $I$  è nella posizione 12,34, indicata in figura, e nel senso contrario, allorchè vengono invertite, per mezzo del commutatore  $I$ , le congiunzioni delle lastre  $c$  e  $d$  coi punti  $C$  e  $D$ , il che equivale a far variare di un mezzo periodo la fase della differenza di potenziali tra  $c$  e  $d$ . Se poi la resistenza  $AB$  e la capacità elettrostatica del condensatore  $CD$  sono convenientemente determinate in guisa che, come si può sempre ottenere per tentativi, le due differenze di potenziali  $V_1$  e  $V_2$ , e quindi le intensità medie dei due campi elettrici componenti, risultino uguali fra di loro, il campo risultante ha un'intensità costante e ruota con velocità uniforme.

« In una prima esperienza ho sospeso nel campo elettrico rotante, per mezzo di una bava di seta, un piccolo cilindro cavo  $H$  di mica. Finchè una sola delle due coppie di lastre  $a, b$  e  $c, d$  è in comunicazione coi punti  $A, B$  o  $C, D$ , il cilindretto rimane immobile; ma allorquando entrambe le coppie di lastre



sono rispettivamente in comunicazione coi punti  $A, B$  e  $C, D$ , il piccolo cilindro incomincia subito a rotare intorno al proprio asse e nel senso indicato dalla freccia segnata in figura, se il commutatore  $I$  è nella posizione 12,34, precisamente come si era previsto. Se, mentre il cilindro sta girando in tale senso, viene invertita la posizione del commutatore  $I$ , la rotazione si estingue rapidamente e si inverte. L'esperienza fu ripetuta collo stesso risultato sostituendo al cilindretto di mica, piccoli cilindri vuoti di carta, ricoperta da uno strato di gomma-lacca, di vetro, di ebonite, di cera e di altre materie isolanti,

« In un'altra esperienza ho combinato un piccolo *motorino elettrostatico*, funzionante per mezzo di differenze di potenziali alternative, di cui nella

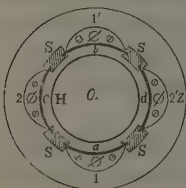


FIG. 4.

figura 4 è indicata, nella scala di 1:6, una sezione fatta con un piano perpendicolare all'asse di rotazione  $O$ , che è verticale. La parte fissa dell'apparecchio è costituita da quattro semplici lastre di rame verticali  $a, b, c, d$ , simili a quelle adoperate nelle esperienze precedenti, separate le une dalle altre per mezzo di quattro strisce di ebonite  $S$  e fissate, mediante viti, ad un disco  $Z$  pure di ebonite: le lastre di rame ed i pezzi di ebonite costituiscono insieme un cilindro, di

cui l'altezza è 20 cm. ed il diametro interno 10 cm. La parte mobile consiste in un cilindro di ebonite  $H$ , vuoto e chiuso, mobile intorno all'asse  $O$  e sostenuto da due punte di acciaio giranti entro fori nel vetro: tale cilindro pesa 40,330 grammi, ha la lunghezza di 18 cm. ed il diametro esterno di 8 cm.

« Per azionare il motorino ora descritto ho disposto l'esperienza esattamente come è indicato nella figura 2, collegando i morsetti 1 e 1' delle lastre  $a$  e  $b$  coi punti  $A$  e  $B$  ed i morsetti 2 e 2' delle lastre  $c$  e  $d$  coi punti  $C$  e  $D$ . Il condensatore  $CD$  era costituito da un semplice bicchiere di vetro dello spessore di 1 mm., contenente internamente del mercurio e ricoperto all'esterno da un foglio di stagnola di circa 1 dm.<sup>2</sup> di superficie: la sua capacità elettrostatica era quindi piccolissima, circa  $3.10^{-4}$  microfarad. Per costituire la resistenza esente da autoinduzione  $AB$ , la quale doveva essere grandissima, ricorsi dapprima ad una piccola sbarra di legno di bosso, convenientemente essiccato, in cui erano praticati, a distanze diverse, dei piccoli pozzetti contenenti del mercurio, ed in seguito, molto meglio, ad una colonna di acqua distillata di 3,5 mm. di diametro, di cui si poteva, onde ottenere le condizioni del circuito corrispondenti al miglior funzionamento dell'apparecchio, far variare a piacimento la lunghezza. L'intensità efficace della corrente alternativa nel circuito primario era 7 ampère, la frequenza 40 e la differenza di potenziali efficace alle due estremità  $P$  e  $Q$  della spirale primaria del trasformatore 27 volt. L'esperienza ha dimostrato, come era a prevedersi, che il miglior funzionamento del piccolo motore si otteneva allorchè

la differenza di potenziali efficace fra i punti *A* e *B* era uguale a quella fra i punti *C* e *D*. Tale differenza di potenziali, misurata per mezzo del voltmetro elettrostatico di Thomson, risultava allora uguale a 3800 volt, e la colonna d'acqua inserita tra *A* e *B*, che aveva in tal caso una lunghezza di 54 cm., presentava, alla temperatura di  $22^{\circ} \frac{1}{2}$ , una resistenza di 13,5 megohm. In queste condizioni il cilindro di ebonite si metteva spontaneamente in moto ed acquistava, dopo alcuni minuti, una velocità di circa 250 giri al *l'*; e se, per mezzo del commutatore *I*, si invertivano le congiunzioni delle lastre *c* e *d* coi punti *C* e *D*, si invertiva il senso della rotazione.

« In altre esperienze disposi ancora un condensatore, costituito da una o più bottiglie di Leyda, in parallelo rispetto alla spirale secondaria del rocchetto: così operando, potei aumentare notevolmente le differenze di potenziali esistenti fra le estremità della resistenza *AB* e tra le armature del condensatore *CD*, col che vennero accresciute le intensità dei due campi elettrici componenti e si poterono ottenere effetti maggiori.

« Finalmente, per avere un'idea dell'ordine di grandezza del momento delle coppie di rotazione che si possono ottenere, ho appeso ad una sospensione bifilare, nel campo rotante dell'esperienza precedente, un cilindro di ebonite, avente la lunghezza di 139 mm. ed il diametro esterno di 61 mm. Uno specchietto piano solidale col cilindro, serviva alla misura con cannocchiale e scala dell'angolo di rotazione. Un'indicazione approssimativa del medesimo angolo si aveva anche per mezzo di un indice e di un cerchio graduato. Questo cerchio, appoggiato alle estremità superiori delle lastre *a, b, c, d*, in guisa da chiudere completamente il cilindro da esse formato, serviva nello stesso tempo ad eliminare gli effetti perturbatori delle correnti d'aria. Il peso sostenuto dalla sospensione bifilare era 23,053 grammi = 22615 dine; la distanza dei due fili 4,6 cm.; la lunghezza dei medesimi 155 cm.; la deviazione  $3^{\circ} 17'$ ; e quindi il momento della coppia di rotazione  $176 \frac{\text{centimetro}^2 \cdot \text{grammo}}{\text{secondo}^2}$ .

« Le esperienze, di cui si è fatto cenno, oltre che potersi utilizzare a dimostrare sperimentalmente il fenomeno dell'isteresi elettrostatica nei corpi dielettrici ed a porre in evidenza l'esistenza delle differenze di fase, che si possono avere fra due differenze di potenziali alternative di egual periodo, offrono un mezzo per ricerche quantitative sull'isteresi elettrostatica e sul suo modo di comportarsi per varie differenze di potenziali e per i diversi dielettrici.

« In quest'ordine d'idee sto continuando le mie ricerche.

« Intanto debbo fin d'ora attestare la più viva gratitudine al prof. Galileo Ferraris, i cui sapienti consigli potentemente coadiuvarono l'opera mia ».

**Chimica.** — *Sulla determinazione dell'acido nitrico mediante i sali di cinconamina* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. P. GAMMARELLI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« Dalla corteccia di *Remija purdeiana* Arnaud (Comp. Ren. 93 p. 593) estraeva nel 1881 un nuovo alcaloide, la cinconamina  $C^{19}H^{24}N^2O$  e ne descriveva alcuni sali, fra i quali caratteristico il nitrato per la quasi insolubilità nell'acqua acidulata. Basandosi su questa proprietà, egli (Comp. Ren. 99 p. 190) suggeriva più tardi un metodo pel dosamento dei nitrati contenuti nelle acque naturali e nelle piante, metodo che per la semplicità della manipolazione e per trovarsi ora in commercio i sali di cinconamina abbastanza puri, sarebbe giustamente da preferirsi agli altri metodi. Però l'autore stesso dice che il nitrato di cinconamina è un po' solubile, circa il 2 ‰ nell'acqua e consiglia infatti, per questa ragione, di lavare il nitrato di cinconamina, dapprima con una soluzione acquosa satura del medesimo e poi con una piccola quantità di acqua pura.

« Il coefficiente di solubilità del nitrato di cinconamina è abbastanza considerevole per poter asserire che il composto possa servire per base di un metodo analitico quantitativo per pesata; ed inoltre non si conosce come si comportano i sali di cinconamina coi nitriti: perciò, dietro consiglio del prof. L. Balbiano, ho intrapreso uno studio accurato del metodo proposto dall'Arnaud ed ho studiato pure come si comportano le soluzioni dei nitriti metallici coi sali di cinconamina.

« Mi sono servito per questo studio di un campione di cinconamina, preparato dal prof. Koerner <sup>(2)</sup>, che fondeva a 184°,5 e che all'analisi diede:

|   | trovato | calcolato per $C^{19}H^{24}N^2O$ |
|---|---------|----------------------------------|
| C | 77,51   | 77,02                            |
| H | 8, 6    | 8, 1                             |
| N | 9,74    | 9,45                             |

« Mi sono servito pure del cloridrato di cinconamina del commercio, il quale venne dapprima convertito in nitrato col nitro; ricristallizzato il nitrato ripetutamente dall'alcool bollente; indi messa in libertà la base con idrato sodico, estratta e cristallizzata dall'etere.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Il prof. G. Koerner gentilmente metteva a mia disposizione un campione di cinconamina in bei cristalli; di questo dono gli faccio i più vivi ringraziamenti.

« Si ebbe in bei cristalli prismatici fusibili a  $185^{\circ}$  e che all'analisi diedero il seguente risultato:

|   | trovato | calcolato per $C^{19}H^{24}N^2O$ |
|---|---------|----------------------------------|
| C | 77,23   | 77,02                            |
| H | 8,64    | 8, 1                             |
| N | 9,48    | 9,45                             |

« Il nitrato di cinconamina che mi servì per fare la soluzione satura a temperatura ordinaria da adoperarsi nei lavaggi delle diverse determinazioni eseguite mi diede all'analisi di azoto il seguente risultato:

| trovato   | calcolato per $C^{19}H^{24}N^2O \cdot HNO^3$ |
|-----------|----------------------------------------------|
| N % 11,62 | 11,69                                        |

« Prima di ogni cosa determinai la solubilità del nitrato di cinconamina nell'acqua leggermente acidulata con acido acetico, condizione nella quale l'Arnaud consiglia di fare la precipitazione. Ho sciolto perciò a caldo il nitrato di cinconamina nell'acqua leggermente acidulata con acido acetico (1 goccia di acido al 30 % in 50 c.c. di acqua), lasciato raffreddare ed introdotto il matraccio, contenente i cristalli depositatisi coll'acqua madre, in un grande bagno d'acqua, ed ivi lasciato per due giorni agitando frequentemente ed osservando la temperatura del bagno. Decantata una quantità pesata di acqua madre e pesato il residuo dell'evaporazione seccato a  $100^{\circ}$ :

I. gr. 13,4675 soluzione satura a  $11^{\circ},6$  lasciarono gr. 0,0291 di nitrato di cinconamina.

II. gr. 11,8435 soluzione satura a  $11^{\circ},4$  lasciarono gr. 0,0259 di nitrato di cinconamina; ossia:

100 p. di soluzione satura contengono a

|                |                                    |
|----------------|------------------------------------|
| $11^{\circ},6$ | p. 0,21                            |
| $11^{\circ},4$ | p. 0,21 di nitrato di cinconamina. |

« Siccome nelle determinazioni fatte con nitro, adoperando cloruro o solfato di cinconamina si forma cloruro o solfato di potassio, ho voluto provare se la presenza di piccole quantità di questi sali avesse un'influenza sulla solubilità del nitrato di cinconamina.

« A tal uopo ho fatto soluzioni acquose all'1 % di cloruro e di solfato di potassio che ho acidulato leggermente con acido acetico; un volume determinato di esso ho messo a contatto con un peso conosciuto di nitrato di cinconamina ridotto in fina polvere, ed il tutto abbandonato in un grande bagno di acqua alla temperatura dell'ambiente, avendo l'avvertenza di agitare sovente i recipienti chiusi contenenti la miscela. Dopo due giorni decantavo un volume aliquoto di soluzione e pesava il residuo avuto all'evaporazione a bagno maria. Per controprova raccoglieva sopra un imbuto cilin-

drico a tappo d'amianto, servendomi della tromba per la filtrazione, il nitrato di cinconamina e disseccato a 100° lo pesava. Ecco i risultati ottenuti:

I. gr. 0,1961 nitrato cinconamina sono stati fatti digerire con 20 c.c. di soluzione 1 % di  $K^2SO^4$  acidulata con acido acetico

10 c.c. lasciarono gr. 0,1226 di residuo disseccato a 100°

ossia gr. 0,0226 di nitrato di cinconamina

ed in 20 c.c. gr. 0,0452.

Nitrato di cinconamina indiscioltto gr. 0,146

" " sciolto gr. 0,0501 media 0,0476.

II. gr. 0,1169 nitrato cinconamina fatti digerire con 20 c.c. di soluzione 1 % di HCl acidulata con acido acetico

10 c.c. lasciarono gr. 0,1263 di residuo seccato a 100°

ossia gr. 0,0263 ed in 20 c.c.

gr. 0,0526 di nitrato di cinconamina.

Nitrato di cinconamina indiscioltto gr. 0,0655

" " sciolto gr. 0,0514 media gr. 0,052.

« Da questi dati si calcola che:

100 p. di soluz. contenente 1 % di  $K^2SO^4$

contengono alla temp. di 16° gr. 0,213 di nitrato di cinconamina

100 p. di soluz. contenente 1 % di KCl

contengono alla temp. di 14°,2 gr. 0,26 " " " "

« Questi risultati indicano chiaramente, quantunque il metodo adoperato non sia scevro di piccoli errori, che la presenza di lieve quantità di solfato o di cloruro di potassio non altera sensibilmente il coefficiente di solubilità del nitrato di cinconamina.

« Ho fatto due serie di determinazioni; nella prima ho adoperato soluzioni fredde di cloridrato di cinconamina all'1 %, nella seconda soluzioni bollenti di solfato di cinconamina al 10 %.

« Il nitrato potassico adoperato dava all'analisi:

|                               | trovato | calcolato |
|-------------------------------|---------|-----------|
| K %                           | 38,75   | 38,91     |
| N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | 52, 5   | 53,46     |

« Quest'ultima determinazione venne eseguita col noto metodo di Schultz e Tiemann.



« Riassumo nella seguente tabella i risultati ottenuti.

|     | KHO <sup>3</sup><br>adoperato | Volume<br>di acqua<br>adoperato | Nitrato di cinconamina       |           | Percentuale di<br>KNO <sup>3</sup> | Perdita<br>% | Condizioni<br>della<br>precipitazione                                                                                                                       |
|-----|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------|------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |                               |                                 | disseccato a 100<br>ottenuto | calcolato |                                    |              |                                                                                                                                                             |
| I   | 0,1054                        | cc. 70                          | gr. 0,3474                   | 0,3742    | 92,83                              | 7,17         | Soluzioni fredde e neutre.<br>Reattivo clorid. cinc. 1 °/o.<br>Soluzione conc. boll. di nitro<br>acida per ac. acetico. Reattivo<br>cloridr. cincon. 1 °/o. |
| II  | 0,3272                        | " 70                            | " 1,1472                     | 1,2223    | 93,9                               | 6,1          |                                                                                                                                                             |
| III | 0,1002                        | " 70                            | " 0,338                      | 0,3561    | 95,0                               | 5,0          |                                                                                                                                                             |
| IV  | 0,1006                        | " 20                            | " 0,3462                     | 0,3575    | 96,72                              | 3,28         |                                                                                                                                                             |
| V   | 0,0997                        | " 19                            | " 0,3458                     | 0,3543    | 97,5                               | 2,5          | Soluzione boll. e concentr.<br>di nitro acida per ac. acetico.<br>Reattivo, soluzione bollente<br>di solfato di cinconam. 10 °/o.                           |
| VI  | 0,1004                        | " 18                            | " 0,3442                     | 0,3568    | 96,92                              | 3,08         |                                                                                                                                                             |
| VII | 0,1008                        | " 73                            | " 0,3233                     | 0,3582    | 90,0                               | 10,0         |                                                                                                                                                             |

« S'intende per volume d'acqua adoperata la somma dei volumi delle soluzioni primitive, della soluzione satura di nitrato di cinconamina e di quel po' di acqua distillata colla quale si completava la lavatura del precipitato. Nelle determinazioni IV, V, VI, VII il precipitato di nitrato di cinconamina si raccoglieva in un imbuto cilindrico di vetro con tappo d'amianto e la filtrazione si aiutava colla tromba a caduta d'acqua.

« Dalle esperienze sunnotate riesce evidente che il metodo proposto dell'Arnaud non è un metodo che dia risultati attendibili. Io non credo sia possibile nella manipolazione adoperare meno di 18 a 19 centimetri cubici di liquido, ed in tal caso si ha una perdita del 2,5 al 3 °/o.

#### Nitrito di cinconamina C<sup>19</sup>H<sup>24</sup>N<sup>2</sup>O . HNO<sup>2</sup>.

« Mi sono preparato il nitrito d'argento puro cristallizzando dall'acqua calda quello ottenuto per doppia decomposizione fra nitrato d'argento e nitrito sodico. All'analisi dava il seguente risultato:

|          | trovato       | calcolato |
|----------|---------------|-----------|
| Ag. °/o. | 70,77 — 70,07 | 70,12     |

« Con tale nitrito d'argento ho fatto una soluzione  $\frac{N}{10}$  di nitrito sodico, soluzione che ho controllato colla soluzione  $\frac{N}{10}$  di permanganato, il cui titolo era stato fissato con solfato ferroso-ammonico puro.

« 1 litro di soluzione contiene

|                        | trovato    | calcolato |
|------------------------|------------|-----------|
| Na NO <sup>2</sup> gr. | 6,76 — 6,9 | 6,9       |

« D'altra parte preparai una soluzione perfettamente neutra di cloridrato di cinconamina all'1 °/o, e mescolando volumi delle due soluzioni cor-

rispondenti ai pesi molecolari dei due composti avveniva specialmente coll'agitazione, la formazione di piccoli cristalli bianchi, che bisogna tenere al buio perchè alla luce ingialliscono.

« Ho determinato l'acido nitroso colla soluzione  $\frac{N}{100}$  di permanganato potassico; da saggi fatti risultandomi che le soluzioni acquose dei sali di cinconamina riducono il permanganato potassico a freddo ho proceduto all'analisi nel modo seguente:

« Un peso determinato di nitrito di cinconamina si scioglie in acqua distillata; si mette in libertà la base insolubile nell'acqua con un leggero eccesso di soluzione di idrato sodico puro, quindi il tutto si riduce ad un determinato volume, e su parte aliquota della soluzione limpida si dosa l'acido nitroso colla soluzione  $\frac{N}{100}$  di  $KMnO^4$ .

« Gr. 0,1896 nitrito cinconamina decomposto con  $NaOH$  e la massa portata a 100 c.c.

10 c.c. della soluzione limpida richiesero c.c. 11,2 di soluz.  $\frac{N}{100}$   $KMnO^4$

15 c.c. della soluzione limpida richiesero c.c. 17 di soluz.  $\frac{N}{100}$   $KMnO^4$   
ossia in 100 parti.

|         | trovato       | calcolato |
|---------|---------------|-----------|
| $HNO^2$ | 13,77 — 14,02 | 13,7      |

« Il nitrito di cinconamina cristallizza in piccoli prismi che fondono decomponendosi a  $174^\circ$ . Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico e solforico diluiti, meno nell'acido acetico:

I. gr. 12,493 di soluzione satura a  $13^\circ,8$  lasciarono allo svaporamento gr. 0,0734 di residuo.

II. gr. 10,3434 di soluzione satura a  $10^\circ,4$  lasciarono gr. 0,0536 di residuo.

« Perciò 100 parti di soluzione contengono

a  $13^\circ,8$  parti 0,63 di nitrito di cinconamina

a  $10^\circ,4$  parti 0,52       "       "

« È quindi più solubile del nitrato corrispondente ».

### Paleontologia. — *Fossili cretacei dell'Emilia e delle Marche.*

Nota del prof. CARLO DE STEFANI, presentata dal Socio STRUEVER.

« Dopo la pubblicazione de' miei *Studi paleontologici sulla Creta superiore e media dell'Appennino settentrionale*, ho trovato fossili cretacei in posto in molti altri luoghi dell'Appennino predetto, che accennerò partendo da quelli più settentrionali e dal versante adriatico.

« PIACENTINO. — Un lembo, che è fra quelli meglio precisati dal punto di vista stratigrafico, lo ritrovai in Val di Trebbia, presso il Perino, rimpetto Pietra Marcia, lungo la strada rotabile, poco più di 150 m. a monte dell'Osteria

della Posta, passato un primo fossetto, avanti al chilom. 33. L'affioramento, che apparisce sulla strada dalla parte del monte, è ampio appena 8 o 10 m. q. ed è nettamente limitato da ogni parte. Gli strati sono affatto verticali e diretti da sud a nord perciò sulla strada si presenta quasi solo la superficie di uno strato. Si tratta di un'arenaria compattissima, calcarifera, con frammenti micacei apparenti e con minutissime tracce di vegetali terrestri, identica in tutto alle arenarie cretacee del rimanente Apennino. Sulla superficie dello strato è un grande *Inoceramus Cripsii* Mant., rotto pelle pressioni intime alla roccia ma conservante ancora il guscio, e da esso risulta l'età sicuramente Senoniana della roccia.

« Per la difficoltà di levarlo intero ho preferito lasciarlo sul posto. Senza la presenza di questo fossile sarebbe stato impossibile l'attribuire il brevissimo affioramento alla Creta.

« Questo è ricoperto, colla massima delle discordanze, da strati alti circa 5 m. di calcari marnosi ad *Helminthoïda* costituenti la parte più antica dell'Eocene superiore o la più recente dell'Eocene medio, i quali formano una piccola ma regolarissima cupola anticlinale attorno all'arenaria cretacea.

« Succedono strati appartenenti alla parte più alta dell'Eocene superiore ed alla zona peridotifera, cioè, prima, Galestri scuri, alti circa 10 m., nascosti in molti punti da frane, formanti ancora un anticlinale regolare; poi Galestri rossi alti circa 12 m.; questi, a monte, sulla Trebbia, cioè ad ovest, seguitano regolarmente pendenti sopra l'anticlinale, ma ad est invece, verso il Perino, si rovesciano ben tosto, pendendo 17° e più verso ovest. Rovesciati in tal modo seguitano a levante gli strati eocenici formanti ancora molte pieghe. Succedono 5 o 6 m. di arenarie, meno compatte di quelle cretacee, coperte poi da altri galestri eocenici.

« Sono a notare l'estrema piccolezza del lembo cretaceo e l'estrema discordanza sotto l'Eocene, con mancanza assoluta dell'Eocene inferiore e di grandissima parte almeno dell'Eocene medio.

« Avendo attentamente esplorata la Val di Trebbia credo potere escludere la presenza della Creta in altri punti lungo la medesima; essa però potrebbe ritrovarsi in alcune delle vallette laterali.

« All'*I. Cripsii* ed alla Creta superiore appartiene sicuramente l'*Inoceramus* trovato dal prof. Trabucco sulla destra della Nure, nel Rio Grande, sotto i Bruzzi, da lui figurato ed indicato col nome improprio d'*I. subcardissoïdes* (1).

« Recentis sinonimi dell'*I. Cripsii*, specie già tanto ricca di sinonimie, sono l'*I. Salisburgensis* Fugg. et Kast., della Creta superiore di Salzburg (2),

(1) G. Trabucco, *Cronologia dei terreni della provincia di Piacenza*. Piacenza, 1890.

(2) E. Fugger und E. Kastner, *Naturwissenschaftliche Studien und Beobachtungen auf und über Salzburg*. Salzburg, Kerber, 1885, p. 77; p. 78, f. 7; p. 79, f. 8 e taf. I.

e l'*I. Haueri* Zugmayer dei dintorni di Vienna <sup>(1)</sup>. L'*I. Cripsii*, che raggiunge spesso dimensioni colossali, varia molto secondo l'età e le parti del guscio, tanto che spesso le parti palleali e le parti umbonali ebbero nomi diversi.

« MONTAGNA REGGIANA. — La Costa de' Grassi è nota da molti anni per resti di *Acanthoceras* della Creta media pubblicati dal prof. Mantovani; più tardi l'Abate Mazzetti notava l'*I. Cripsii* ivi presso, a Vigolo, ed ultimamente un altro *Inoceramus* pur dei dintorni. Già prima, da qualche anno, il Mantovani mi comunicava altri fossili trovati alla Costa dei Grassi, nei quali riconoscevo l'*Inoceramus* conosciuto fra noi col nome di *subcardissoides*. Essendo però molto diverso, lo ponevo in collezione con un nome nuovo: nel frattempo Fugger e Kstaer <sup>(2)</sup> pubblicavano l'*I. monticuli* di Muntigl e Bergheim presso Salzburg, diversissimo dall'*I. subcardissoides* Schluter, tanto pella forma, quanto pegli ornamenti trasversali e longitudinali. A quella specie appunto vanno attribuiti gli esemplari di Costa de' Grassi e quelli di Montese nel Modenese conosciuti prima come *I. subcardissoides*. Gli esemplari di Costa de' Grassi sono in un calcare; quelli di Montese in un'arenaria come tutti gli altri *Inocerami* dell'Appennino.

« L'*I. monticuli* di Salzburg pare sia stato trovato coll'*I. Cripsii* in un terreno che apparterebbe perciò alla Creta superiore, ed insieme con *Ostreae*, tal quale come nell'Appennino fiorentino; però le circostanze stratigrafiche non furono bene sceverate. Anche a Montese e presso la Costa de' Grassi a Vigolo fu trovato l'*I. Cripsii* della Creta superiore: però l'*I. monticuli* di quei luoghi potrebbe derivare da qualche terreno un poco più antico la cui presenza del resto è resa certa dalle Ammoniti della Costa. I rapporti generici con altri *Inocerami clathrati* rendono possibile la provenienza dell'*I. monticuli* da strati del Santoniano e del Coniaciano, cioè della Creta superiore immediatamente sottostante al piano ad *I. Cripsii*. L'*I. monticuli* Fugg. et Kast., non ancora trovato altrove in Italia e l'*I. Cripsii* Mant., sono le uniche specie finora note nell'Appennino settentrionale ed in Brianza: la designazione di altre specie fatta con incertezza o sopra esemplari incompleti o sopra disegni, è per ora prematura od errata.

« Nella Montagna reggiana, nell'Alta Val di Secchia, trovai, or sono molti lustri, un terreno cretaceo molto importante perchè è il più antico di tutto il versante adriatico dell'Appennino settentrionale e perchè la sua posizione stratigrafica è ben definita.

« Deviando dalla strada nazionale Reggio-Aulla, presso il Cerreto dell'Alpe, e di qui salendo verso Cavursella, giunti in cima al crinale che separa la valle del Cerreto da quella del Riarbero, nella pendice settentrionale del Monte Maccagnina, vien fuori un piccolo lembo di calcari compatti,

(1) H. Zugmayer, *Ueber Petrefactenfunde aus dem Wiener Sandstein des Leopold-berges bei Wien* (Verh. der k. k. geol. Reichsanstalt, 1875, p. 293).

(2) Loc. cit., p. 80, taf. II.



ceroidi, rosei, verdognoli, biancastri, per lo più molto schistosi, in lastre distintissime, alternanti pure con schisti calcarei del medesimo colore, e contenenti qualche lente o straterello di selce grigia, cerulea, di rado rosea. Le superfici delle lastre leggermente argilloso-schistose sono qua e là coperte da numerose fucoidi. Vi ho raccolto varie *Chondrites*, *Fucoides latifrons* H., *Taonurus*, *Taenidium* sp. diverso dal *T. Fischeri* H. dell'Eocene. Le specie, come i caratteri litologici della roccia, sono identici a quelli degli schisti calcarei a fucoidi di Roggio e Careggine nelle Alpi Apuane e del Monte Amiata, appartenenti al Neocomiano superiore od Aptiano e riferibili agli Schisti detti a fucoidi, cretacei, di gran parte dell'Appennino centrale e del versante tirreno dell'Appennino settentrionale. Perciò anche gli strati del M. Maccagnina sono da attribuirsi al Neocomiano superiore. Essi sono conformati in piega ad ampio raggio, per modo che superiormente sono quasi orizzontali e scendendo dalla parte del Riarbero, dove sono più scoperti, appaiono gli strati via via meno recenti, nascosti però alla base da alluvioni altissime.

« Essi sono ricoperti qua e là, con grande discordanza, da piccoli scogli di brecciole con grosse nummuliti, *Orbitoides* e *Lithothamnium*, identiche a quelle che si trovano nel versante tirreno alla base dell'Eocene medio, e costituenti il più antico lembo di calcare nummulitico che appaia nel versante adriatico dell'Appennino settentrionale di Liguria e di Emilia. Con altra discordanza appaiono poi tutto all'intorno gli strati appartenenti alla zona superiore, peridotifera, dell'Eocene superiore. Sono anche qui a notarsi l'estrema discordanza della Creta sotto l'Eocene e la mancanza di tanti terreni intermedi, cioè della Creta media e superiore, dell'Eocene inferiore, e di massima parte dell'Eocene medio.

« Il Doderlein conosceva questi calcari che, insieme ad altri terreni eocenici, aveva attribuito alla Creta: è probabile ne sia qualche altro piccolo lembo nella stessa Val di Secchia, come nell'alto Riarbero, giacchè ne vidi ghiaie nel torrente.

« L'esistenza di altri terreni verosimilmente Neocomiani, non troppo lontano, a Gombola nel Modenese, sarebbe rivelata dall'*Ichthyosaurus campylodon* scopertovi dal Pantanelli e descritto dal Capellini.

« MARCA PESARESE. — Nelle confinanti provincie di Ravenna e di Pesaro, in molti luoghi e da vari anni, furono trovati dal Senatore Scarabelli esemplari d'*Inoceramus Cripsii*, principalmente nei dintorni di Perticara. La detta specie è molto comune ed assai notevoli sono le circostanze stratigrafiche dei terreni che la contengono. Nell'alto Fanantello presso Perticara in breve ora ne raccogliemmo, col prof. Canavari, almeno 5 esemplari, non contando i frammenti aragonitici isolati che pur attestano la presenza della specie. Ivi la Creta e l'Eocene formano ripetute e strette pieghe, in gran parte rovesciate, in mezzo a terreni del Miocene medio e superiore. La parte interna delle pieghe è costituita da galestri rosso-scuri, ferro-manganesiferi, con



pochi calcari ed arenarie vivacemente colorati, contenenti *Acanthoceras* ed altri fossili della Creta media.

« Al di sopra, con perfetta concordanza, ma con *hiatus* cronologico abbastanza ragguardevole, succedono le arenarie della Creta superiore, identiche a quelle di tutto l'Appennino settentrionale, alte pochi metri, con alcuni galestri e calcari più scuri di quelli della Creta media. In queste arenarie abbiamo trovato gl'*Inocerami*. Concordanti, ma probabilmente con lieve interruzione cronologica, al di sopra, si trovano sovente brevi strati di calcari nummulitici contenenti, fra altri fossili, l'*Axilina exponens* e probabilmente appartenenti all'Eocene inferiore. I calcari nummulitici sono ricoperti, con apparente concordanza, ma talora con lungo intervallo di tempo, da calcari dell'Eocene superiore o direttamente da marne ed argille del Miocene medio.

« I terreni cretacei, sul Fanantello, formano due distintissime pieghe rovesciate, pendenti a sud, fra le miniere dello zolfo di Perticara ed Ugrigno, ed almeno un'altra, piega maggiormente estesa a monte di Ugrigno. La piega più a valle, a poca distanza dal giacimento solifero ed in parte sopra a questo per via del rovesciamento, apparisce ben distinta, fino a poco più d'una quarantina di metri sopra il livello del torrente, larga appena una quindicina di metri, isolata in mezzo ai calcari eocenici ed al terreno miocenico, e conformata, nel modo più evidente, ad anticlinale sdraiato. Le altre pieghe sono anche più rovesciate, sempre nello stesso verso, poco più larghe e più lunghe, essendo che arrivano fino alla cima delle colline e la volta dell'anticlinale venne erosa dalla denudazione.

« Queste circostanze stratigrafiche singolarissime e speciali, pelle quali terreni mesozoici alternano in mezzo a terreni terziari dei più recenti, sono quasi normali nel Pesarese e si ripetono nell'Appennino meridionale, mentre scarsissimi esempi se ne hanno alla Porretta ed altrove nella parte più settentrionale dell'Appennino stesso.

« Nel Pesarese comparisce pure altro minimo lembo d'un terreno che pe' suoi caratteri litologici deve attribuirsi al Neocomiano. È un calcare bianco, assai compatto, con selce grigia, che si trova sotto la Creta media ai Biagioni, sulla sinistra della Marecchia, sopra Mercatino. Lo Scarabelli già lo aveva riunito ai terreni cretacei.

**Anatomia.** — *Sulla presenza dei nervi nelle papille vascolari della cute dell'uomo* <sup>(1)</sup>. Comunicazione preventiva del dott. ANGELO RUFFINI, presentata dal Socio GOLGI.

« Nessuno, per quel ch'io mi sappia, ha fino ad oggi potuto dimostrare la presenza dei nervi nelle papille vascolari della cute dell'uomo, sebbene si fosse detto che non c'erano ragioni per escluderne in modo assoluto l'esistenza (Köl liker). I molti tentativi per altro fatti sull'argomento hanno costantemente dato risultato negativo.

« Avendo potuto di già ottenere una buona serie di preparati nei quali indiscutibilmente si osserva e con molta chiarezza questo fatto e parendomi il fatto stesso di un'importanza capitale sì per l'anatomia che per la fisiologia, mi sono affrettato a rendere di pubblica ragione i primi risultati ottenuti dalle mie ricerche, per potere così in seguito e con maggiore calma stabilire alcune particolarità molto interessanti e non troppo facili ad essere interpretate a cagione della loro estrema finezza.

« Per ottenere dei risultati positivi in questa indagine c'era bisogno d'un metodo che desse una reazione molto delicata sulle fibre nervee, che mettesse contemporaneamente in evidenza con molta chiarezza anche i vasi della papilla e che sciogliesse finalmente la *basement membrane*, in modo da poter ottenere la separazione dell'epidermide dal derma; condizione quest'ultima indispensabile per la singola osservazione delle papille e per la buona riuscita delle sezioni che in questo caso non possono essere praticate altro che a mano e senza inclusione dei pezzi.

« Fui in grado di poter raggiungere le tre suaccennate condizioni valendomi del metodo Fischer, opportunamente modificato all'uopo.

« La pelle da me finora esaminata fu quella dei polpastrelli delle dita delle mani e dei piedi.

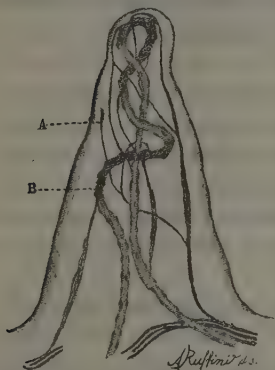
« Nelle papille vascolari adunque vanno a distribuirsi dei ramoscelli nervosi, i quali provengono dal plesso nervoso superficiale del derma. Appena staccatasi dal tronchicino nervoso dal quale emanano, questi ramoscelli si dirigono verso l'apice della papilla e subito al disopra dell'ansa vascolare i nervi girano e si ripiegano verso la base della papilla stessa cominciando a dividersi in filamenti sempre più sottili. Cotali filamenti poi girano e s'avvolgono variamente attorno ai vasi sanguigni cingendoli or più or meno strettamente, ed ei parrebbe che coi loro estremi liberi finissero sulle pareti vascolari medesime. Ma come ciò accada e se invero accade così non ho potuto

(1) Dal laboratorio della Clinica Medica di Bologna (A. Murri).

per ora osservare direttamente, sebbene abbia dei buoni argomenti per ritenere che le cose avvengano in questa guisa.

« Di filamenti nervosi se ne osservano in genere uno o due per ogni papilla, ma non è punto raro il caso che ce ne sieno in tale copia da impartire alla papilla l'aspetto di un vero cespo nervoso; in questi casi l'ansa vascolare è appena visibile tramezzo alla fitta rete dei filamenti nervosi che numerosissimi la cingono per ogni dove.

« La maniera testè descritta di compostarsi della fibra nervea nelle papille vascolari è quella che si osserva nella maggior parte dei casi, ma non accade sempre così.



« In altri casi si vedè come una fibra nervosa penetrata nella papilla si dirige verso la punta di essa e là si vedè terminare talvolta liberamente e discosto dall'ansa vascolare (a) tal'altra per converso sulla parete dell'ansa medesima (b); in ambedue questi casi la fibra nervea finisce a guisa d'una *piastrina*, o meglio, d'un *focchetto*, venendo così ad assumere l'aspetto d'una vera fibra terminale, che termina o liberamente o sulle pareti vascolari.

« Su questa maniera però di terminazione e sull'ultimo destino dei filamenti nervosi nella prima descritta maniera di comportarsi dei filamenti stessi, non intendo aver detto l'ultima parola, perocchè l'osservazione è assai difficile e tale da mettere in imbarazzo il più oculato e diligente istologo.

« Debbo ora far rilevare come tutte queste fibre nervose, qualunque sia il loro ultimo destino, sono sempre fibre amidollari.

« E se qui mi fermassi anche a dire come oltre a quello che ho sopra descritto, osservai anche altre particolarità non prive certo d'interesse, riferentisi ad alcune forme di terminazioni libere, le quali accompagnano i corpuscoli del Meissner o si trovano nelle papille vascolari medesime e riferentisi anche ad una rete diffusa di fibre amidollari sottilissime che trovasi subito al disotto delle papille, andrei fuori da quei giusti limiti entro i quali mi son proposto di restare.

« A me basta solo di potere con la presente Nota far conoscere d'aver dimostrato indubbitamente l'esistenza dei nervi nelle pupille vascolari.

« Reputo ora mi sia lecito di poter esprimere la mia opinione circa il significato che deve attribuirsi a cotali nervi.

« E stando naturalmente alle sole apparenze anatomiche, io sono indotto a ritenere come i descritti nervi sieno deputati all'ufficio di vasomotori dei vasi papillari. Il modo di comportarsi nel loro tragitto, gli stretti rapporti

che contraggono coi capillari, ed il probabile modo di terminare, non possono infatti far pensare ad altro.

“ Se poi oltre a questa funzione essi possono anche servire a quella del senso io non saprei davvero dire. Ma ciò non mi sembra probabile per il modo appunto di comportarsi delle fibre nervose, molto diverso da quello che oggi si conosce in generale intorno alla terminazione delle fibre del senso.

“ È certo peraltro che oggi si sente da molti il bisogno di ritenere come nella cute, che è un organo deputato a tante e così svariate specie di sensibilità, debbano esistere delle altre e più numerose forme di terminazioni nervose oltre a quelle finora conosciute. Ma a questa grande lacuna mi pare, se non in tutto almeno in parte, d'aver riparato io stesso coi miei studi sui nervi della cute, intrapresi già da due anni circa. Coi quali studi m'è riuscito poter dimostrare l'esistenza di nuove forme di organi terminali.

“ Tali risultati sono raccolti in un lavoro che fu da me presentato in questa Università di Bologna al concorso pel premio Vittorio Emanuele del corrente anno e che presto spero poter dare alla luce. È ciò volli dire affinché non si abbia a credere del tutto erronea l'interpretazione funzionale che ho creduto poter dare ai nervi delle papille vascolari ”.

P. B.







rienza mi fece riconoscere alcuni inconvenienti, inerenti al sistema, per cui mi decisi a ricorrere ad altra disposizione, che però conservasse una grande sensibilità allo strumento ed ovviasse, in gran parte almeno, agli effetti dannosi della torsione.

« La modificazione più importante ha consistito nel fare rettilinea la leva moltiplicatrice, bilicandola mediante sospensione cardanica. Altre innovazioni riguardano la forma della massa pendolare, il modo di sospenderla e di congiungerla colla leva. La fig. 2 porge una chiara idea del nuovo apparecchio. La massa  $m$  consiste in un massiccio anello di ghisa sospeso a tre fili

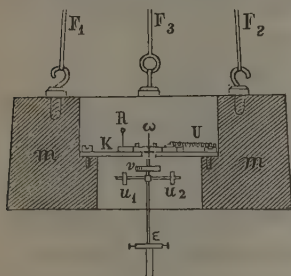


FIG. 2. =  $\frac{1}{4}$ .

$F_1, F_2, F_3$ . Nel suo interno havvi una traversa diametrale  $K$ , nella cui parte mediana è sovrapposta una piastrina con un forellino corrispondente al centro di gravità dell'anello. In questo forellino penetra un sottile ago  $\omega$ , col quale termina l'estremità del braccio corto della leva moltiplicatrice; e come si vede, il sistema di connessione di questa colla massa è perfettamente analogo a quella della fig. 1, salvo che le parti sono invertite, poichè l'ago  $\omega$  sostituisce qui il filo  $F$  di sospensione, ed il foro  $f$  è portato dallo stesso pendolo invece che dalla leva. Siccome però  $f$  difficilmente coinciderà in pratica col centro di gravità dell'anello  $m$ , e per conseguenza l'estremità inferiore del braccio lungo della leva potendo andar soggetta a piccoli movimenti, in seguito al torcersi del filo di sospensione, così basterebbe sospendere la massa a tre fili di ugual lunghezza e paralleli tra loro per mantenerla in posizione fissa.

« Se non che essendo difficile soddisfare bene a queste due condizioni, necessarie per conservare al pendolo la massima sensibilità, e divenendo alquanto complicato e costoso questo sistema di sospensione, sarà forse più opportuno nella pratica attaccare la massa a tre fili  $F_1, F_2, F_3$  (fig. 2 e 3) che convergono ad un unico, corto e sufficientemente flessibile filo  $F$ , destinato a sopportare l'intero peso.

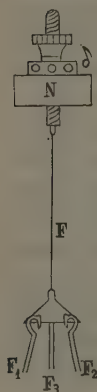


FIG. 3. =  $\frac{1}{4}$ .

« Per portare la massa alla voluta altezza basta girare il bottone superiormente al sostegno  $N$  del pendolo; e perchè la stessa, durante la sua corsa verticale, non possa menomamente ruotare, la vite ha una scanalatura lungo una generatrice in cui penetra una spina fissata al disco  $\delta$ . Questo disco porta all'ingiro dei fori i quali permettono di spostarlo in azimut per dare al pendolo la voluta orientazione.

« Le particolarità della nuova leva moltiplicatrice sono mostrate nella fig. 4.

« Il braccio lungo  $L$  di essa si compone di tre tubicini metallici di diametro decrescente ed a pareti sottili: alla sua estremità inferiore l'ago  $\alpha$ ,

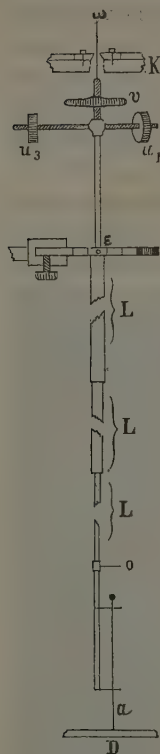


FIG. 4. =  $\frac{1}{2}$ .

girevole attorno a  $\psi$ . La cerniera è mantenuta chiusa e premuta contro la suddetta piastrina da una molla a spirale  $U$ , fissata all'altro estremo ad un

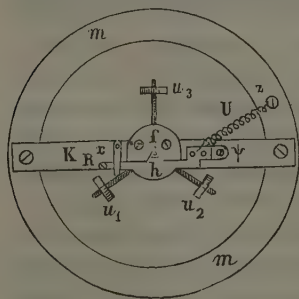


FIG. 5. =  $\frac{1}{2}$ .

movimento del suolo, mentre dal funzionamento di uno o più sismoscopi a parte si deduce l'ora della scossa. Però l'esperienza ha dimostrato che niuno

scrivente sopra un disco affumicato  $D$ , è guidato da due piccoli fori, ed in occasione di forte scossa sussultoria è impedito di saltar via da un ostacolo  $o$ . Al disopra della sospensione cardanica  $\epsilon$  si hanno le solite tre viti di rettifica  $u_1, u_2, u_3$  per rendere verticale la leva, e più in alto l'unica vite  $v$  per innalzare il centro di gravità dell'intera leva, come sopra è stato detto. La sospensione cardanica deve presentare il minor attrito possibile; e col fare agire i perni dei due assetti entro pietre bucate, quali si adoperano in orologeria, è sufficientemente raggiunto lo scopo.

« Infatti con alcune esperienze comparative mi sono convinto che colla sospensione cardanica il sismografo perde assai poco in sensibilità in confronto dell'altro sistema mostrato nella fig. 1. La leva moltiplicatrice è sopportata dallo stesso sostegno  $S$ , che si vede nella fig. 1. In esso si hanno le viti  $W, q_1$  e  $q_2$  che permettono di dare alla sospensione cardanica dei piccoli movimenti, la prima da avanti in dietro e viceversa, le due ultime lateralmente.

« La fig. 5, riproduce la cavità centrale della massa  $m$  per mostrare più minutamente il modo di connessione di questa colla leva moltiplicatrice, che le rimane sottoposta e di cui si veggono le sole viti di rettifica  $u_1, u_2, u_3$ . Il forellino  $f$  ha la forma di un piccolo triangolo equilatero, di cui due lati si trovano tagliati in una piastrina sottile fissa, mentre il terzo lato mobile è costituito dalla cerniera  $h$ ,

per mostrare più minutamente il modo di connessione di questa colla leva moltiplicatrice, che le rimane sottoposta e di cui si veggono le sole viti di rettifica  $u_1, u_2, u_3$ . Il forellino  $f$  ha la forma di un piccolo triangolo equilatero, di cui due lati si trovano tagliati in una piastrina sottile fissa, mentre il terzo lato mobile è costituito dalla cerniera  $h$ , girevole attorno a  $\psi$ . La cerniera è mantenuta chiusa e premuta contro la suddetta piastrina da una molla a spirale  $U$ , fissata all'altro estremo ad un punto  $z$  della massa stessa. Per poter togliere o porre a suo posto la leva moltiplicatrice, si gira di circa  $90^\circ$  la cerniera  $h$  mediante il piccolo manubrio  $R$ , fino a che si mantenga aperta per effetto della stessa molla, che ora la tira in senso inverso. Quando si richiude la cerniera, essa è obbligata a tornare esattamente a suo posto, guidata da una laminetta  $x$ , e rinasce l'ago  $\omega$  della leva entro il forellino  $f$ .

« Comunemente si destinano i pendoli sismografici a fornire soltanto il diagramma del

dei tanti sismoscopi finora ideati offre una vera garanzia nell'indicare il passaggio di onde sismiche, quantunque sensibili all'uomo. Convinto che un semplice pendolo, in buone condizioni di sensibilità, costituisce il più sicuro sismoscopio, ho pensato di ricavare anche l'ora della scossa dal nuovo sismografo, riunendolo ad un sismoscopio a *verghetta* Brassart <sup>(1)</sup>, da me però radicalmente modificato, come mostra la fig. 6. La verghetta V, invece di essere rettilinea, ha la forma di un triangolo rettangolo mobile attorno al cateto minore  $\alpha$  orizzontale, ed è costruita in tubicini metallici a pareti sottili perchè risulti leggerissima. L'altro cateto è alquanto prolungato e caricato in alto di un piccolo peso in forma di cubo, di cui una faccia si appoggia contro una vite W di rettificazione portata da apposito pilastro, non visibile nella figura.

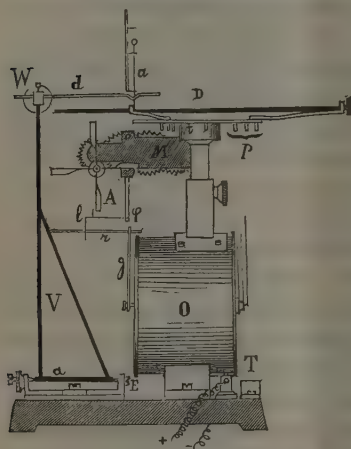


FIG. 6. = 1/4.

perchè coperto dalla stessa verghetta. La testa di questa è attraversata da un'asticina  $d$  che si può spingere in avanti o indietro a piacere. La verghetta ed il relativo pilastro di appoggio sono fissati sopra una lastra E, dotata di movimento perchè sia possibile fare restare l'ago scrivente  $a$  entro una piccola incisione dell'asticina  $d$ , quando la verghetta V sia stata già posta in posizione instabilissima. Con tale disposizione, o che la verghetta cada per proprio conto al sopraggiungere di una scossa, o sia costretta a cadere urtata dall'ago scrivente, l'orologio O, già fermo sulle XII, si pone con sicurezza in marcia, dappoichè l'asticina verticale  $g$

connessa al bilanciere viene trascinata dall'appendice  $r$  della V. Una volta posto in moto l'orologio, l'indice dei secondi immerge ad ogni rivoluzione la sua estremità di platino in una coppa di ebanite T, contenente mercurio, e fa agire ad intermittenza una suoneria elettrica per la chiamata dell'osservatore.

« D'ordinario i sismografi tracciano le loro indicazioni sopra una superficie fissa; ma per impedire la grande confusione che generalmente risulta nei diagrammi così ottenuti, io ho preferito di rendere mobile durante la scossa il disco affumicato, non con moto uniforme, bensì a scatti e ad intervalli uguali, in guisa che si possano ottenere altrettanti diagrammi corrispondenti a varie fasi del fenomeno. La rotazione a scatti del disco si ottiene per mezzo di un semplice meccanismo di orologeria M, che si vede abbozzato nella stessa fig. 6, al di sotto del disco D, e che si pone in movimento anche

<sup>(1)</sup> Ann. dell'Uff. Centr. Met. e Geod. Ital. — Ser. 2<sup>a</sup>, vol. VIII, parte IV, 1886, p. 1.



al cadere della verghetta V. Infatti l'appendice *r* urtando nella leva *l*, che ruota attorno a *o*, rende libera un'aletta del ventilatore A; ed il disco, in virtù di una molla racchiusa nel tamburo *t*, incomincia la sua rotazione a scatti, che si ottiene mediante otto pernetti *p* disposti a spirale al disotto della piattaforma del disco D. Per dare una idea di questo registratore, riporto nella fig. 7 in vera grandezza un fac-simile dei diagrammi ottenuti sul disco affumicato, relativi ad una scossa artificiale.

« Nel nuovo sismografo si ha il modo di conoscere: 1.° l'ora della scossa; 2.° le successive direzioni della stessa; 3.° l'intensità nelle diverse sue fasi; 4.° la durata; 5.° il periodo oscillatorio del suolo; 6.° il diagramma di una seconda scossa senza che esso intralci le indicazioni già ottenute per la prima,



FIG. 7.

nel caso che lo strumento non fosse stato ancora rimontato. Oltre a ciò lo strumento funziona da due specie distinte di sismoscopi, che certamente sono sensibili a molte forme di terremoti; e funziona inoltre da *reotomo* intermittente per la chiamata dell'osservatore.

« Per dare una idea della sensibilità del nuovo sismografo, resta a dire che la lunghezza del pendolo è di circa 1<sup>m</sup>,5 ed il

rapporto dei bracci della leva moltiplicatrice è di  $\frac{36^{cm}}{6^{cm}}$ ; il peso del corpo pendolare è di 10<sup>kg</sup>, mentre quello della leva di circa 20<sup>gr</sup>, cioè 500 volte minore del primo. Quando si distacchi il disco affumicato dall'ago scrivente, questo entra tosto in sensibile movimento al pari della cuspide di un vero tromometro; ma quando si riporti il disco in contatto dell'ago, cessa ogni oscillazione a causa del nuovo attrito. Però anche questo è relativamente tenue, poichè per spostamenti iniziali della massa non superiori a due o tre millimetri, essa compie ancora una ventina di oscillazioni, sempre più piccole, prima di arrestarsi.

« Questo sismografo è stato ideato allo scopo di destinarlo agli Osservatori di 2° ordine della rete sismica italiana, ed è stato possibile costruirlo



e successivamente perfezionarlo grazie ai mezzi messi a mia disposizione dal chiarissimo prof. Pietro Tacchini, direttore dell'Ufficio centrale di Meteorologia e Geodinamica. Una particolareggiata descrizione di esso con alcune esperienze relative al medesimo e colle norme per il suo collocamento e maneggio si trova in corso di pubblicazione negli Annali del suddetto Ufficio <sup>(1)</sup>. Intanto ho creduto opportuno riferirne brevemente all'Accademia, per continuare a tenerla al corrente di quanto recentemente si sta facendo in Italia per i progressi della sismologia ».

**Fisica terrestre —** *Sopra un fenomeno analogo al fulmine globulare, provocato per induzione.* Nota dell'ing. ERNESTO MANCINI, presentata dal Socio BLASERNA.

« Nel pomeriggio del primo novembre corrente, durante un improvviso temporale, un fulmine cadeva in Roma sulla chiesa di s. Giovanni della Malva in Trastevere. I danni prodotti dal fulmine, come potei rilevare da una visita fatta sul luogo non furono molto gravi; una parte della scarica elettrica colpiva, infatti, e spezzava un palo sostenente i numerosi fili telefonici che attraversano il Tevere in prossimità di ponte Sisto, e fondeva per lungo tratto uno dei fili stessi. In parte il fulmine scaricavasi sulla copertura in piombo che riveste la cupola della chiesa, e divelte le tegole che stanno ai piedi della croce di ferro posta sul culmine, strappati i chiodi di sostegno alle lavagne sottostanti, di cui alcune vennero finalmente scagliate, e smurata la scala che permette di salire sulla cupola, passò in una stanza inferiore e di lì si dileguò lasciando soltanto due striscie nerastre agli angoli della camera.

« Il fatto della caduta del fulmine e gli effetti sopradescritti, non meriterebbero di esser ricordati per la loro frequenza, se tale caduta non fosse stata accompagnata da un fenomeno poco comune, che mi sembra interessante di descrivere per le circostanze in cui potè essere osservato. A una breve distanza, circa metri 200, dalla chiesa di s. Giovanni, sorge il palazzo della R. Accademia de' Lincei. Il giorno in cui cadde il fulmine, e precisamente nell'istante nel quale imperversava l'uragano, io mi trovava nella Segreteria dell'Accademia, in una camera colle finestre prospicienti verso la chiesa. Il cielo verso le tre pom. erasi andato sempre più oscurando a cagione di una grossa nube temporalesca che, preceduta da un improvviso e fortissimo vento, procedeva in direzione S. W. Non potendo più scrivere a causa della intensa oscurità, io stavo da qualche momento inoperoso guardando

(1) Ann. dell'Uff. Centr. Met. e Geod. Ser. 2<sup>a</sup>, vol. XI, parte III, 1889.

in alto, quando uno schianto ed una luce improvvisa all'esterno, mi annunciarono che la folgore era caduta molto vicina; e quasi nello stesso istante, con un intervallo di appena un mezzo secondo, io avevo la percezione netta di un corpo che al disopra e a poca distanza dal mio capo, risolvevasi con forte detonazione in minute scintille.

« È evidente che quello da me osservato è un fenomeno d'induzione provocato dalla forte scarica elettrica che passava in prossimità delle finestre della camera in cui mi trovavo; ed è evidente del pari che trattasi di un fenomeno analogo al fulmine globulare. È bene di far notare che sul tetto del palazzo corrono numerosi i fili telefonici, e che al disopra del tavolo presso il quale io stavo seduto, scende un lume a gas cui fa capo una delle numerose ramificazioni della conduttura in piombo. Tuttavia il corpo che esplose trovavasi a distanza dal lume, e per di più lo spandersi delle scintille attorno ad un centro, esclude che siasi trattato di una scintilla scoccata fra l'armatura metallica del lume e qualche altro corpo vicino. Il rumore della esplosione che susseguì allo schianto della folgore, in modo da permettermi di distinguer bene l'uno dall'altro, può essere paragonato a quello di una carica da pistola Flobert; il sussulto da cui fui colto per l'improvvisa detonazione, non mi permette di assicurare se io provassi o no una commozione elettrica qualsiasi.

« Ormai sulla esistenza dei fulmini globulari non si ha più alcun dubbio; le numerose e precise osservazioni che su di essi si vennero raccogliendo in questi ultimi tempi, provano anzi che sono numerosi. D'altra parte la impossibilità, deplorata da Arago, di riprodurre il fulmine globulare, è stata eliminata dal Planté <sup>(1)</sup> che ricorrendo a correnti elettriche ad alta tensione, riescì a far assumere la forma globulare alla materia ponderabile, producendo ora globuli liquidi luminosi, e ora globuli di fuoco nell'aria satura di vapor acqueo. Secondo il Planté i globi fulminanti sarebbero formati da aria rarefatta incandescente e da gas risultanti dalla decomposizione del vapor d'acqua, esso pure allo stato di rarefazione e d'incandescenza. L'aria umida mostrerebbe favorevole alla produzione dei globi fulminanti. In verità, poi, questi globi, a causa della rarefazione dei gas di cui risultano formati, non racchiudono una miscela detonante; essi costituiscono il punto d'elezione in cui si compie l'efflusso della elettricità, efflusso che spesso può risolversi bruscamente sotto forma di scarica, non sempre innocua, accompagnata da scintille e da forte rumore.

« Il caso di fulmine globulare descritto in questa Nota, malgrado le sue modeste proporzioni, accresce il numero delle osservazioni positive dello stesso genere, dalle quali si ha il mezzo di studiare sempre meglio una delle più singolari, e ancora mal note, trasformazioni della energia elettrica. Esso

(1) Planté, *Recherches sur l'Électricité*. Paris, 1888.

prova inoltre che i fenomeni d'induzione, o come suol dirsi di contraccolpo, provocati dalla caduta della folgore, possono assumere la forma di globi fulminanti; fatto questo che viene segnalato forse per la prima volta, e che, d'altronde, fu osservato in condizioni così favorevoli da escludere completamente il dubbio di una illusione ».

**Chimica Biologica.** — *Sulla localizzazione microchimica del fosforo nei tessuti* <sup>(1)</sup>. Nota dei dottori LEON LILIENTELD e ACHILLE MONRI, presentata dal Socio GOLGI.

« Còmpito della chimica fisiologica non è soltanto il determinare quali sostanze compongano i diversi tessuti, ma anche il delimitare la distribuzione dei componenti riscontrati.

« Con ciò si dischiude una via che deve guidare a comprendere l'essenza della costituzione istologica dei tessuti, ed a mettere in chiaro i rapporti della struttura colla funzione.

« L'istochimica possiede finora ben poche reazioni, che conducano in modo veramente razionale a conoscere la composizione chimica delle parti che compongono un'immagine microscopica.

« Delle colorazioni, onde va superba l'istologia, non possiamo ancor dire se poggino sopra una base chimica o se si debbano soltanto a fenomeni fisici, e perciò di tali colorazioni non possiamo affatto valerci per riconoscere la costituzione chimica dei tessuti. Tra i pochi metodi, che nella istologia animale hanno un fondamento chimico, dobbiamo invece ascrivere la reazione del ferro, quella del glicogene, quella dell'amiloide, le colorazioni prodotte dall'acido osmico, la reazione xantoproteica, quella di Millon, e il contegno dei diversi componenti dei tessuti rispetto ai mezzi solventi. Più ricca di siffatti metodi razionali è certamente l'istologia vegetale.

« Noi, considerando l'importanza che hanno le combinazioni fosforate nella chimica fisiologica, abbiamo cercato una reazione che potesse dimostrarci al microscopio la presenza dell'acido fosforico.

« In tale indagine noi dovevamo a priori aspettarci che l'acido fosforico contenuto nei tessuti reagisse diversamente, a seconda che esso si trovava sotto la forma di un fosfato o sotto quella di una combinazione organica (lecitina, protagona, nucleina, paranucleina).

« Noi abbiamo applicato all'uopo il molibdato di ammonio, che, in presenza dell'acido nitrico, si combina coi fosfati abbastanza rapidamente, dando luogo ad un precipitato, mentre colle anidridi dell'acido fosforico o colle com-

(1) Lavoro eseguito nella Sezione chimica dell'Istituto fisiologico di Berlino.

binazioni organiche del fosforo dà un precipitato soltanto dopo che dalle sostanze anzidette si è formato dell'acido fosforico.

« Se si porta un tessuto contenente acido fosforico in una soluzione nitrica di molibdato ammonico, l'acido molibdico si precipita nei punti dove esiste dell'acido fosforico.

« Il precipitato che così si forma è giallo, e non molto facilmente riconoscibile ad un esame microscopico; perciò noi abbiamo sentita la necessità di trasformare tale precipitato, per mezzo di una reazione chimica, in un corpo interamente colorato.

« Tale scopo pensammo di raggiungere per mezzo di qualche processo di *riduzione*, la quale dall'acido molibdico derivi degli ossidi inferiori colorati <sup>(1)</sup>. Noi abbiamo sperimentata l'azione di diversi mezzi riducenti. A tale scopo mettemmo dei pezzi di tessuto in molibdato di ammonio, li lavammo in acqua con molta cura, e poi li portammo nel liquido riducente.

« Gli alcaloidi che, come è noto, in presenza di acido solforico danno col molibdato di ammonio reazioni colorate, si dimostrarono subito insufficienti alla prova; facemmo in seguito dei tentativi col cloruro di zinco e col vetriolo di ferro: entrambi dettero in verità qualche colorazione azzurrastra o verdognola, ma tuttavia troppo debole per il nostro scopo.

« Risultati sicuramente migliori dei precedenti ottenemmo coll'acido tannico, ma ottime colorazioni ci vennero date soltanto dall'acido pirogallico.

« L'acido pirogallico, posto in contatto coll'acido fosfomolibdico anche in un tubo di saggio, dà una colorazione molto intensa tra il bruno ed il nero.

« Nel corso delle nostre indagini noi abbiamo poi potuto verificare che la colorazione si manifesta non soltanto in quei luoghi dove si trovano dei fosfati, ma anche là dove l'acido fosforico era organicamente combinato, e persino là dove esisteva dell'acido metafosforico. Con tutta probabilità in questi casi, durante la digestione in molibdato ammonico addizionato di acido nitrico, avviene una parziale trasformazione in acido ortofosforico.

« Noi ci siamo ben presto accorti che parecchi tessuti, se lasciati solo pochi istanti in contatto col molibdato di ammonio, si colorano poi debolmente coll'acido pirogallico, mentre invece altri tessuti si colorano con molta facilità.

« Se poi i tessuti più resistenti si trattano prima con acqua di barite o con carbonato di soda; oppure se si lasciano per un tempo più lungo nella soluzione nitrica di molibdato ammonico, allora la colorazione riesce anche qui molto intensa. In questi casi bisogna credere che l'acido fosforico, più stabilmente combinato, sia stato scisso dalla barite o dall'azione prolungata dell'acido nitrico.

(1) Veggasi Stahl, *Molybdänsäure als Farbereagens auf gewisse aromatische Oxykörpern*. Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. N. 9. 1892.



« Pertanto il nostro metodo — fondato sulla fissazione del molibdato nei punti ricchi di acido fosforico, e sulla successiva riduzione del precipitato — veniva applicato nel modo seguente.

« Credemmo innanzi tutto necessario di adoperare *pezzi freschi*, non sapendo quali alterazioni chimiche inducano i diversi metodi di indurimento applicati nell'Istologia.

« E poichè il molibdato di ammonio ha una forza di imbibizione molto scarsa, così per abbreviare il lavoro ci siamo valse di sezioni fresche eseguite a mano o col microtomo a congelazione, oppure di preparati per dilacerazione o per raschiamento. Fin dai primi saggi ci siamo accorti che il molibdato di ammonio in soluzione nitrica è un eccellente liquido fissatore, che conserva in modo squisito anche i più minuti particolari di struttura.

« Più tardi abbiamo potuto convincerci che la reazione riesce anche su pezzi conservati in alcool.

« I nostri risultati peraltro si riferiscono ai preparati freschi.

« Noi impiegammo una soluzione di molibdato ammonico preparata secondo la formola data nel trattato di Fresenius.

« In questa soluzione i pezzi debbono restare un tempo variabile a seconda dello stato in cui si trova l'acido fosforico che vi è contenuto. Se questo è libero, basta un attimo per determinare un precipitato microchimico, se invece l'acido fosforico è combinato in una molecola organica, l'immersione deve essere più lunga e proporzionale alla stabilità del composto, che si deve sdoppiare.

« Per le combinazioni molto poco stabili bastano pochi minuti; per le più stabili si richiedono delle ore di immersione nel molibdato. Si può abbreviare questo tempo, trattando prima i pezzi coll'acqua di barite o col carbonato di soda.

« Se i tessuti sono molto ricchi di fosforo, dopo breve tempo di immersione nel molibdato presentano una leggera colorazione gialla dovuta al precipitato fosfomolibdico.

« I pezzi, dopo una sufficiente immersione nel molibdato, si lavano accuratamente in acqua fino a che l'acqua di lavatura non contenga più molibdato. Questo si riconosce coll'aggiunta di pirogallolo all'acqua di lavatura: se tale aggiunta produce una colorazione bruna, vuol dire che il molibdato non è ancora del tutto allontanato; se invece l'acqua rimane incolore, essa può dirsi libera di molibdato ammonico. Di regola basta risciacquare i pezzi tre volte.

« I pezzi così lavati si portano in una soluzione di pirogallolo al 20 %. L'acido pirogallico riduce il fosfomolibdato dando luogo a delle colorazioni giallo-brune o nere a seconda della quantità di fosforo contenute nelle singole parti. Nella soluzione acquosa di pirogallolo i pezzi non debbono restare troppo a lungo, altrimenti diminuisce la primitiva intensità della reazione. Pochi minuti bastano completamente per una buona reazione.



« Si lavano poi di nuovo i pezzi e si osservano in acqua.

« Se peraltro i pezzi rimangono troppo a lungo nell'acqua, la bella reazione si altera, impallidisce, si fa diffusa. Per evitare tali svantaggi noi abbiamo cercato dapprima di studiare rapidamente i nostri preparati, poi ci provammo ad allestire preparati durevoli. Ma la glicerina agisce come decolorante; un po' meglio conserva il liquido di Farrant: molto migliore è la montatura a secco in balsamo, dopo disidratazione in alcool e rischiaramento in xilolo.

« Il fatto della decolorazione delle sezioni rimaste a lungo in pirogallolo od in acqua ci ha condotto ad altre prove. Per evitare gli svantaggi della soluzione acquosa di pirogallolo, abbiamo cercato di sottoporre i tessuti all'azione di una soluzione eterea di pirogallolo, dopo averle disidratate nell'alcool. Tali sezioni rimasero incolori.

« Ma quando noi riportammo le sezioni stesse in alcool e quindi in acqua e poi di nuovo nella soluzione eterea di pirogallolo, allora ottenemmo una intensa colorazione. Da ciò noi dobbiamo concludere che la presenza di acqua è assolutamente necessaria per la riuscita della reazione.

« Quando poi portiamo le sezioni umettate di acqua nella soluzione eterea di pirogallolo, la colorazione si manifesta e persiste molto intensa, perchè la piccola quantità di acqua presente non basta a permettere una diffusione del colore.

« Infatti queste sezioni meglio disidratate in alcool assoluto, rischiarate in silolo e chiuse in balsamo, danno i migliori preparati.

« Già al principio delle nostre osservazioni abbiamo noi stessi pensato che al nostro metodo si potevano fare delle obiezioni.

« Per raggiungere la certezza abbiamo cercato di mettere le obiezioni alla prova.

« La prima obiezione che noi ci siamo fatti è che la colorazione da noi ottenuta non si debba ad una reazione del fosforo, ma a precipitati meccanicamente trattiene dai nuclei e da altre parti della cellula. Ed in verità ogni istologo può subito pensare che il nostro metodo non si fondi già su un processo chimico, ma su una semplice imbibizione fisica per mezzo della sostanza colorante che si origina dalla miscela del pirogallolo col molibdato di ammonio. Questa obiezione apparisce ben presto insostenibile quando si pensa che il molibdato ammonico è molto solubile nell'acqua ed è facilmente allontanato dalla triplice lavatura: perciò non è più ammissibile che colla sezione si trasporti tanto molibdato ammonico che basti per produrre col pirogallolo una quantità di colore sufficiente a tingere il tessuto.

« Tuttavia noi siamo in grado di riferire un esperimento, che mette in chiaro la base della nostra reazione. Sezioni fresche di ovari di giglio trattate col molibdato ammonico vennero lavate tre volte nell'acqua, poi ben disidratate nell'alcool, indi trasportate in etere: di qui vennero di nuovo passate in al-

cool assoluto, indi in trementina, poi di nuovo in alcool assoluto, alcool comune, acqua e finalmente in pirogallolo. La tipica reazione colorata ha avuto luogo in queste sezioni altrettanto bene quanto nei pezzi semplicemente lavati.

« Da ciò bisogna concludere che dopo l'azione del molibdato ammonico nei tessuti si è formato un composto *insolubile*, non allontanabile dalle molteplici e varie lavature, un composto capace di colorarsi per l'azione del successivo pirogallolo.

« Infatti alle proprietà di un tal composto corrisponde l'acido fosfomolibdico.

« Come contraprova noi abbiamo sottoposti al trattamento inverso, cioè abbiamo dapprima immerso i pezzi nel pirogallolo, poi li abbiamo lavati e trasportati in molibdato.

« I pezzi non si colorano affatto neppure quando si omettono le lavature: gli stessi pezzi passati di nuovo dal molibdato al pirogallolo assunsero invece una colorazione intensa.

« Un'altra obiezione possibile contro il nostro metodo sarebbe la seguente. Si potrebbe credere che l'acido nitrico dia cogli albuminoidi una reazione colorata che si rinforzi poi coll'aggiunta del pirogallolo, ma che non abbia alcun rapporto col fosforo. Per mezzo delle prove seguenti cercammo di stabilire il valore del metodo. Trattammo col nostro metodo un pezzo di albume tolto da un uovo sodo. Si ebbe una colorazione debole, ma evidente giallognola. Con ciò ci si offriva il dilemma: o il nostro metodo era inattendibile o l'albume conteneva fosforo. Un pezzo dello stesso albume trattato con soda o nitro dette infatti la reazione del fosforo.

« Provammo in seguito con del peptone assolutamente privo di fosforo: il peptone rimase bianchissimo.

« Per contrapposto applicammo la reazione ad un componente del nucleo assai ricco di fosforo; alla leuconucleina. Questa divenne bruno-nera.

« Nel corso delle nostre osservazioni, tra le altre cose ci venne dato di riconoscere che la sostanza fondamentale della cartilagine ialina non si colora: noi portammo dei pezzi freschi in acido metafosforico e poi li sottoponemmo alla nostra reazione. In questo caso la sostanza fondamentale si colorò intensamente.

« Studiammo poi dei pezzi di salamandra (larve), nei quali la nostra colorazione si fissava principalmente sui nuclei. Immergemmo per lungo tempo alcuni di detti pezzi in una soluzione di acido nucleinico, il quale, come è noto, ha la facoltà di combinarsi coll'albumina priva di fosforo: combinandosi cogli albuminoidi del citoplasma li trasforma per così dire in sostanza nucleare. Siffatti pezzi, sottoposti al nostro trattamento, presentarono una colorazione diffusa dei tessuti, dove era colorato il corpo cellulare al pari del nucleo.

« Nello sperma fresco di alcuni animali il fosforo si trova in combina-

zione molto stabile come costitutivo della nucleina; perciò gli spermatozoi di alcuni animali sono molto resistenti al nostro metodo.

« Quando sottoponemmo gli spermatozoi per un tempo breve all'azione del molibdato ammonico e li portammo direttamente in pirogallolo senza lavarli, non si colorarono affatto. Ma quando invece noi trattammo lo sperma per lungo tempo col molibdato e liberammo così l'acido fosforico, allora gli spermatozoi ben lavati si colorarono ottimamente.

« Da tutte queste prove risulta evidente che il fosforo nelle sue combinazioni ossigenate è dimostrabile al microscopio coll'aiuto di questo metodo. Rimane certamente ancora aperta la possibilità che, oltre alle combinazioni fosforate, anche altre sostanze organiche sieno capaci di fissare in tali condizioni l'acido molibdico. Se un tale caso avesse a verificarsi, la nostra reazione non perderebbe tuttavia di valore, in quanto che, come è noto, sono pure impiegate molte altre reazioni chimiche non già esclusive, ma comuni a diverse sostanze.

« In ogni modo noi dobbiamo osservare che l'ammoniaca è in grado di sciogliere la combinazione intracellulare dell'acido molibdico, appunto come scioglie il fosfomolibdato ammonico. Infatti noi trattammo numerose sezioni di gigli e fibre muscolari col molibdato ammonico, e dopo la solita lavatura, li passammo parte in ammoniaca allungata e parte in pirogallolo. I primi pezzi vennero poi ben lavati e poi egualmente immersi nel pirogallolo. Questi pezzi peraltro rimasero incolori, mentre gli altri non trattati coll'ammoniaca si erano intensamente colorati.

« Il microscopio confermò un tale reperto: i muscoli che non avevano avuto alcun contatto coll'ammoniaca erano intensamente colorati, presentavano cioè la reazione del fosforo, e così pure le sezioni di giglio; gli altri preparati trattati coll'ammoniaca erano incolori: nelle sezioni di giglio non si potevano neppure riconoscere i nuclei.

« La spiegazione di tale fatto è molto semplice.

« Il molibdato ammonico si combina coll'acido fosforico formando acido fosfomolibdico insolubile in acqua alcool, etere ecc., solubile nell'ammoniaca.

« L'ammoniaca sciogliendo l'acido fosfomolibdico rese impossibile la successiva reazione col pirogallolo. Se si trattano i pezzi *prima* coll'ammoniaca e poi, dopo conveniente lavatura, col molibdato ammonico e col pirogallolo, la colorazione si presenta come di norma ».

**Geologia.** — *Osservazioni geologiche nei dintorni di Lagonegro in Basilicata.* Notizia preventiva di GIUSEPPE DE LORENZO, presentata dal Corrispondente BASSANI.

« Il terreno più antico dei dintorni di Lagonegro è un calcare dolomitico chiaro, a struttura finamente cristallina, spesso colorato in roseo, che compare in colline o promontori isolati al Monticello, al Roccazzo, nella valle del Chiotto ecc. Questo calcare, contenente in qualche punto dei pelecipodi e ricco di avanzi di *Diplopora annulata* Schafh. e di *Posidonomya wengensis* Wissm., deve certamente riferirsi alla parte superiore del piano *norico*. Non è difficile che rappresenti la zona del *Trachyceras Archelaus* e della *Daonella Lommeli*.

« Il piano *carnico* è rappresentato da tre formazioni nettamente distinte l'una dall'altra per i caratteri petrografici.

« La più bassa risulta da una pila potente di calcari bene stratificati, con liste e noduli di selce cornea, che vanno crescendo di numero e di dimensione a misura che si procede dal basso all'alto, dove ai calcari sono anche intercalati scisti argillosi fissili, i quali a poco a poco prevalgono su quelli e finiscono col fondersi nella massa degli scisti silicei sovraincombenti. Questi calcari con selce cornea costituiscono il nucleo fondamentale dei monti più elevati, come il monte Papa (2007 m. sul mare), il monte Sirino (1889) ed altri, e possono seguirsi benissimo nelle loro pieghe numerose ma non complicate. Nella parte più alta di essi si trova una piccola fauna, composta quasi esclusivamente dei generi *Posidonomya* ed *Halobia*, fra cui predomina la *Halobia sicula* Gemm., mostrando così tale somiglianza di facies con la parte superiore dei calcari con selce cornea della Sicilia occidentale, assegnata dal prof. Gemmellaro alla zona del *Trachyceras Aonoides*, da rivelarsi come una formazione isopica di quella. Vista la grande potenza di questo terreno nel Lagonegrese, non è improbabile che gli strati inferiori di esso rappresentino o tutta o una parte della zona del *Trachyceras Aon*, come è certamente nel Trias siciliano.

« Gli scisti silicei superiori ai calcari, colorati con tutte le gradazioni e passanti dalla costituzione argillosa fino a quella compatta diasprina, hanno fornito soltanto qualche fucoide mal conservato. Riesce quindi difficile indicare con sicurezza la loro età; ma, siccome essi sono compresi fra i calcari della zona del *Trachyceras Aonoides* e le scarse dolomie della zona dell'*Avicula exilis*, credo che siano una formazione eteropica di quest'ultima zona, di cui rappresenterebbero la parte più bassa e maggiormente sviluppata. La più alta è occupata dalle dolomie bianche farinose, non stratificate, che compariscono nel tratto inferiore del monte Foraporta, costituiscono tutto il monte



Arenazzo, affiorano nei monti Nizzullo e Jatile e sono ricchissime di gusci di pelecipodi, fra cui non è rara l'*Avicula exilis* Stopp.

« Le osservazioni da me fatte non mi permettono di decidere se i calcari grigi, friabili e bituminosi, sovrapposti alle suddette dolomie, appartengano alla zona dell'*Avicula contorta* o rappresentino gli strati inferiori del Lias, il quale, del resto, è bene sviluppato sulla sponda destra del corso medio del fiume Noce e mostra una certa affinità con la parte superiore del Lias inferiore dei dintorni di Taormina.

« Alcuni calcari arenacei giallastri o grigi, appoggiati sui calcari neri bituminosi del Lias, potrebbero forse appartenere a qualche piano del Giura, tanto più che nei dintorni di Trecchina, non lontano da Lagonegro, al disopra del Lias, gl'ing. Baldacci e Mezzena trovarono gli strati superiori del Titonico con *Ellipsactinia ellipsoides* Steinm.

« Seguono indubbiamente i calcari a rudiste, i quali formano la parte più alta dei monti Cervaro, Rotondo ecc.

« Il fondo delle valli e dei bacini è generalmente occupato da argille scagliose e scisti argillosi, che da alcuni vennero riferiti all'Eocene medio e superiore, ma in cui io non ho potuto finora trovare alcun fossile.

« Alcuni banchi di conglomerato, formatosi in posto col detrito delle montagne vicine, associati ad altri di travertino, appartengono forse al quaternario antico.

« Nuovi nella geologia dell'Italia meridionale compariscono sicuri avanzi morenici di un antico ghiacciaio, che durante l'epoca glaciale occupò la lunga e stretta valle del Cacciatore, compresa fra la Spalla dell'Imperatrice e le falde settentrionali del monte Sirino.

« In un lavoro, al quale sto attendendo e che pubblicherò fra breve, darò tutti i particolari relativi alle notizie su esposte ».

**Paleontologia.** — *Nuovi fossili cretacei di Liguria, della Toscana e del Lazio.* Nota del prof. CARLO DE STEFANI, presentata dal Socio STRUEVER.

« MONTI DELLA SPEZIA. — Da molti lustri è nota l'ammonite raccolta dal Cocchi ne' monti della Spezia presso Vezzano, lungo la strada fra Buonviaggio e Carozzo, nelle cave, ora chiuse, del De Nobili. Il Meneghini denominò la specie *Turritiles Cocchii*: come è noto essa è una *Schloenbachia* comune a Monteripaldi presso Firenze, la quale, pegli altri fossili coi quali si trova in quest'ultimo luogo e pelle sue analogie colle *Schloenbachiae tricarinatae* dee attribuirsi al Santoniano, sotto piano della Creta superiore o secondo alcuni della più alta Creta media. La roccia cretacea dei dintorni



di Vezzano è la solita arenaria alternante con pochi galestri e calcari. Essa è molto più estesa che non si credesse fin qui, e malagevolmente si distinguerebbe dalle arenarie eoceniche, più tenere, pure assai estese, che le succedono, se non fosse il calcare screziato nummulitico che ho trovato a sud-est del Capitolo di Vezzano e che risponde al comunissimo calcare nummulitico costituente in Toscana la base dell'Eocene medio, ed al calcare nummulitico della Maccagnina nel Reggiano, non già ai calcari nummulitici più recenti dell'Appennino settentrionale.

« Anche qui sono singolari a notare le circostanze stratigrafiche.

« Nel Promontorio orientale della Spezia, i terreni titoniani ed in gran parte quelli cretacei ed eocenici, circa dalla Durasca alla Ressora, sono rovesciati a nord-est contro la Magra, in senso opposto al rovesciamento, ben noto dal Pareto in poi, del Promontorio occidentale; con questa differenza, che nel Promontorio occidentale è regolare l'estremità nord dell'ellissoide delle rocce antiche ed è rovesciata quella sud, mentre nell'orientale è regolare quella sud e rovesciata in parte quella nord. I rovesciamenti hanno luogo come se divergessero dalla regione del Golfo. In conclusione la Creta di Vezzano è apparentemente sovrapposta ai calcari nummulitici ed all'Eocene del Capitolo; le pendenze sono di 20 a 25° a nord-ovest e talora a sud-ovest.

« DINTORNI DI FIRENZE. — A partire dai dintorni di Montecatini, in Val di Nievole e di Monsummano, pel Monte Albano, pei monti di Mosciano, per la bassa Val d'Ema, pei Colli di Fiesole e per la collina di Pistoia la Creta superiore, ed in qualche punto la Creta media, fanno un'ampia cerchia quando a quando interrotta da altri terreni più recenti. La stratigrafia, salvo lievi inversioni o contorsioni nei poggi della Golfolina, di Mosciano e di Fiesole, è assai regolare, ciò che rende importante lo studio stratigrafico di quella regione. Succedono alla Creta il piano nummulitico dell'Eocene inferiore a *Nummulites sub-Lamarcki* ed *irregularis*, il calcare ad *Helminthoida labyrinthica* od il *Macigno* dell'Eocene medio, indi le rocce sedimentarie ed eruttive dell'Eocene superiore. In Val d'Ema talora la Creta media è direttamente coperta da strati eocenici, con discordanza. I fossili, Cefalopodi ed Inocerami, son noti da molto tempo e non vi sarebbero ad aggiungere che gl'Inocerami indicati dal Lotti alla Casa al Vento presso Vincigliata ed a San Lorenzo a Seppiolle, e frammenti d'*Inoceramus* a Montebuono.

« Più lontani da Firenze sono piccoli lembi cretacei, assai irregolarmente disposti sotto i calcari ad *Helminthoida* sulla destra dell'Arno ed intorno alla Sieve presso Pontassieve. Anche i fossili di questi luoghi (Torrente Vicano, Marnia) sono da lungo tempo conosciuti. Negli scritti del Meneghini e del Peruzzi e miei si trovano parecchie altre indicazioni di Inocerami cretacei nei dintorni di Firenze fondate sopra esemplari esistenti nei Musei di Firenze e di Pisa, indicazioni in parte troppo indeterminate, in parte inesatte. I detti esemplari furono acquistati quasi tutti, in breve periodo di tempo, da

un cercatore del defunto marchese Strozzi, il quale ne raccoglieva moltissimi lungo il torrente Vicano d'Altomena presso il Pontassieve.

« Parecchie indicazioni dei predetti Musei, come Pratolino, San Piero a Sieve, Borgo nel comune di Vaglia, torrente Faltona e forse un'altra o due, sono certamente errate, essendo in quei luoghi soltanto terreni eocenici o perfino miocenici. Così è impropria l'indicazione di Pontassieve, essendo la Creta un po' distante dal paese, come non si trova la Creta a Montefiesole, ma gl'*Inocerami* indicativi come trovati dallo Strozzi che vi possedeva la Villa, provengono forse da strati arenacei situati qualche chilometro a levante.

« Intorno Firenzuola non si trovano terreni cretacei ed il *Ptycodus polygirus* Ag., del quale esiste un modello in vari Musei proviene quasi certamente dal Miocene medio, anzi che dalla Creta come si riteneva.

« Nei dintorni di Firenze la distinzione paleontologica della Creta dall'Eocene è sempre sicura, mentre non lo è altrettanto quella litologica, e si può escludere nel modo il più certo che si trovino *Nummulites* negli strati con *Inoceramus* o sotto questi.

« DINTORNI DI CAMPIGLIA (Pisa). — Nella provincia di Pisa non si erano ancora trovati fossili della Creta superiore.

« Salendo da San Vincenzo al Monte Gabbro (comune di Castagneto), sotto la Trachite quarzifera, compaiono arenarie compatte e calcari con gruppi di fucoidi solite a trovarsi nella Creta come nell'Eocene. Ai Pianali raccoglievo un *Inoceramus Cripsii*. Questo ritrovamento mostra che la Creta superiore deve essere estesa anche nelle Maremme toscane, e conferma che alla Creta superiore deve attribuirsi anche l'arenaria di Campiglia sottostante al calcare nummulitico. I terreni litologicamente sono quelli soliti dell'Appennino e collegano la Creta della Spezia e della Toscana con quella dei monti della Tolfa.

« MONTE AMIATA. — L'esistenza dei terreni cretacei più antichi nel Monte Amiata, nei dintorni di Castellazzara fu rivelata dalle numerosissime e variate fucoidi, che il dottor Rosselli scopriva nei calcari schistosi policromi sottostanti ai calcari nummulitici. Senza accennare nomi per tali fucoidi, che sono atte pur esse a ben distinguere i terreni, ma che, allo scopo di non rendere la paleontologia un vano meccanismo, vanno maturamente studiate, dirò che desse sono in tutto identiche a quelle della Maccagnina nel Reggiano e dei calcari del Monte di Roggio nelle Alpi Apuane sottostanti agli strati con *Inoceramus Cripsii*, e che con queste vanno attribuite alla Creta più antica.

« MONTI DELLA TOLFA. — I monti della Tolfa sono indicati in massima parte come eocenici. Molti anni sono sulla strada fra Civitavecchia e Santa Severa trovai infatti una ghiaia di calcare con evidenti nummuliti, alla quale, per averla trovata sparsa, non detti alcuna importanza. Però la nuova fu divulgata da altri e dopo d'allora in moltissimi tratti dei monti della Tolfa fu

indicato il nummulitico in posto. Più tardi trovai che le ghiaie con numerose e grosse nummuliti provengono dalle colline quaternarie di Palo e di Cerveteri dove servono appunto per ghiaiare le strade, e le trovai pure nei dintorni di Canino. Ciò significa che il nummulitico in posto dee esistere ne' monti circostanti; ma certo è ch'esso non esiste nei punti nei quali finora venne indicato, nè vi si può fondare l'esistenza del Nummulitico sopra una supposta Nummulite *microscopica* che si dice trovata entro i terreni cretacei al Fosso Cupo presso la Tolfa, giacchè la *microscopicità* esclude la Nummulite. La massima parte di quei terreni sono certo cretacei ed alla Creta superiore dovranno ascriversi le colline di Monte Romano e quelle, ben delimitate, però coll'indicazione di Eocene superiore, nelle più recenti Carte della Campagna Romana, fra il Sasso e Santa Marinella. Alla Rotonda presso Monte Romano trovai infatti un *Inoceramus Cripsii*; non sono rare nemmeno le *Pennatulites* della Creta superiore dei dintorni di Firenze, anche nei calcari; e le pinnule sono contraddistinte da materia carbonata nera che risalta pure spaccando la roccia, la qual cosa dimostra che non si tratta punto d'impronte ma di un corpo internamente fossilizzato. Colle *Pennatulites* sono esemplari di *Gyrochorte porrecta* De St., della Creta superiore di Roggio nelle Alpi Apuane, che credo pure un Alcionario.

« Gli assi di *Virgularia* che trovai qua e là sono fossili poco distinti, comuni anche a terreni molto recenti ».

**Batteriologia.** — *Sopra l'azione della luce sul fermento ellittico.*  
Nota di GIULIO TOLOMEI, presentata dal Socio BLASERNA.

« Se si ricercano sui grappoli d'uva, tagliati a diverse altezze da un medesimo ceppo, il numero e la natura dei fermenti che ricoprono gli acini e i grappoli, si trova che l'uva posta più in basso dà una grande quantità di *Saccharomyces*, fra i quali predomina il *S. apiculatus*, mentre quella colta nel mezzo od in alto è accompagnata da un piccolissimo numero di fermenti. Tale fatto deve attribuirsi all'azione della luce, come fu dimostrato dal Martinaud in una serie di esperienze, di cui i risultati furono pubblicati l'anno scorso <sup>(1)</sup>.

« Da tali esperienze il Martinaud concluse che ogni volta che la durata dell'esposizione al sole è stata uguale o superiore a 4 ore, e la temperatura compresa fra 31° e 40°, il fermento apiculato è sempre ucciso, mentre a temperature più basse tale fermento, come pure il fermento ellittico qualche volta non muoiono con una esposizione al sole di 4 a 6 ore. Alla tempera-

(1) Comptes rendus, t. CXIII, p. 782.

tura di 36° i fermenti sono ancora uccisi, se si lasciano esposti al sole durante tre giorni.

« Il Martinaud eseguì altre esperienze per determinare se la morte dei fermenti poteva essere attribuita al calore dei raggi solari, e arrivò a concludere che, anche al di fuori del calore proprio di tali raggi, la luce esercita un'influenza sensibile sulla vita dei *Saccharomyces*.

« Ciò posto non mi parve privo di interesse il ricercare se sono tutte le radiazioni che compongono la luce bianca che esercitano un'azione contraria alla vita dei *Saccharomyces*, o se il fenomeno è dovuto solamente ad alcune di tali radiazioni. Per tale ricerca mi servii dello stesso apparecchio da me adoperato in un precedente studio *Sopra l'azione della luce sulla fermentazione acetica* <sup>(1)</sup>, apparecchio che si riduce in ultima analisi ad avere recipienti nell'interno dei quali non possono penetrare che radiazioni luminose di una data specie. Ognuno dei recipienti era costituito da due bottiglie a collo molto largo, della stessa forma, ma di dimensioni differenti, poste l'una nell'interno dell'altra. La bottiglia interna era chiusa da un turacciuolo, attraversato da un termometro diviso a quinti di grado, e da un tubo di vetro pieno di ovatta compressa e sterilizzata.

« L'intervallo esistente fra le due bottiglie poteva essere ripieno con una soluzione colorata che lasciava passare solo talune radiazioni luminose. Le bottiglie adoperate furono nove. In una lo spazio esistente fra i due recipienti era ripieno di acqua distillata; in un'altra di una soluzione molto densa di inchiostro di china, dimodochè il liquido contenuto nell'interno si trovava perfettamente all'oscuro, e nelle altre furono poste delle soluzioni, colorate coi colori di anilina, che lasciavano passare i sette colori principali dello spettro solare.

« Il *Saccharomyces* studiato fu l'ellittico, quello cioè che produce la fermentazione del mosto d'uva. Proveniva dal fermento di *Champagne* posto in commercio dalla ditta Schloesing frères di Marsiglia, e siccome era in istato di quiete e non avrebbe potuto produrre la fermentazione se non in capo ad un tempo molto lungo, fu ringiovanito moltiplicandolo in mosto sterilizzato. Il fermento veniva poi sospeso in soluzioni di gelatina pura al 10 %, ed in queste erano immerse delle strisce di carta di filtri precedentemente sterilizzate. Tali strisce, appena tolte dal liquido venivano immediatamente sospese nell'interno dei recipienti a cui ho accennato sopra, nei quali subivano l'azione delle diverse radiazioni che costituiscono la luce bianca.

« Dopo un certo tempo, che variava da un'esperienza all'altra, le strisce di carta erano immerse in mosto sterilizzato ed era notato il tempo in capo al quale aveva luogo la fermentazione. Nella seguente tabella sono raccolti alcuni dei risultati ottenuti.

(1) *Le Stazioni sperimentali agr. ital.*, vol. XX, fasc. 4°.

| DATA            | Durata<br>dell'esposizione<br>alla luce solare | Temperatura<br>massima<br>osservata | Colore della soluzione<br>posta nell'interno<br>dei recipienti | Tempo in capo<br>al quale il mosto<br>entra in fermentazione |
|-----------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Settembre 10-11 | 12 ore                                         | 40,8                                | Inchiostro di china                                            | 40 ore                                                       |
| "               | "                                              | 42                                  | Bianca                                                         | nessuna ferment.                                             |
| "               | "                                              | 41,4                                | Rossa                                                          | 48 ore                                                       |
| "               | "                                              | 41                                  | Aranciata                                                      | 48 ore                                                       |
| "               | "                                              | 41,2                                | Gialla                                                         | 50 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,2                                | Verde                                                          | 64 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,8                                | Azzurra                                                        | nessuna ferment.                                             |
| "               | "                                              | 40,2                                | Turchina                                                       | "                                                            |
| "               | "                                              | 40                                  | Violetta                                                       | "                                                            |
| Settembre 14    | 8 ore                                          | 41                                  | Inchiostro di china                                            | 36 ore                                                       |
| "               | "                                              | 42,6                                | Bianca                                                         | nessuna ferment.                                             |
| "               | "                                              | 41,8                                | Rossa                                                          | 40 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,6                                | Aranciata                                                      | 48 ore                                                       |
| "               | "                                              | 41                                  | Gialla                                                         | 48 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,2                                | Verde                                                          | 50 ore                                                       |
| "               | "                                              | 41                                  | Azzurra                                                        | nessuna ferment.                                             |
| "               | "                                              | 41,4                                | Turchina                                                       | 70 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,2                                | Violetta                                                       | nessuna ferment.                                             |
| Settembre 17    | 6 ore                                          | 42,4                                | Inchiostro di china                                            | 40 ore                                                       |
| "               | "                                              | 44                                  | Bianca                                                         | nessuna ferment.                                             |
| "               | "                                              | 42,2                                | Rossa                                                          | 48 ore                                                       |
| "               | "                                              | 41,8                                | Aranciata                                                      | 52 ore                                                       |
| "               | "                                              | 42                                  | Gialla                                                         | 64 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,6                                | Verde                                                          | 78 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40                                  | Azzurra                                                        | 78 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,2                                | Turchina                                                       | 84 ore                                                       |
| "               | "                                              | 39                                  | Violetta                                                       | nessuna ferment.                                             |
| Settembre 20    | 4 ore                                          | 40,6                                | Inchiostro di china                                            | 24 ore                                                       |
| "               | "                                              | 43,8                                | Bianca                                                         | 84 ore                                                       |
| "               | "                                              | 41                                  | Rossa                                                          | 30 ore                                                       |
| "               | "                                              | 41,2                                | Aranciata                                                      | 30 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,4                                | Gialla                                                         | 36 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40                                  | Verde                                                          | 36 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,2                                | Azzurra                                                        | 50 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40,4                                | Turchina                                                       | 58 ore                                                       |
| "               | "                                              | 40                                  | Violetta                                                       | 72 ore                                                       |



« Dalla semplice ispezione di questi risultati mi sembra che possano dedursi conseguenze abbastanza importanti. E prima di tutto si può affermare in modo assoluto che la luce esercita un'azione nociva sulla vita del *Saccharomyces ellipsoideus*, giacchè, mentre il fermento posto nell'interno della bottiglia contenente l'inchiostro di china, cioè soggetto alla sola azione dei raggi calorifici oscuri, produsse sempre la fermentazione del mosto, in capo ad un tempo più o meno lungo, quello posto nella bottiglia contenente acqua distillata, cioè soggetto all'azione dei raggi luminosi e calorifici insieme, non la produsse o la produsse in capo ad un tempo molto più lungo con esposizione alla luce solare di ugual durata.

« Aggiungerò che il procedimento adoperato mi sembra assai più spiccio di quello seguito dal Martinaud e permette, fino ad un certo punto e con una modificazione a cui ora accennerò, di vedere se siano i raggi luminosi o quelli calorifici che esercitano un'influenza predominante nel fenomeno.

« Dalle cifre riportate si vede pure che i raggi rossi producono presso a poco la stessa azione dei raggi calorifici oscuri, e quindi è da ritenersi che l'azione nociva esercitata dalla luce sulla vita del *Saccharomyces ellipsoideus* deve essere attribuita ai raggi chimici.

« Ciò posto, sarebbe stata mia intenzione di ripetere le stesse esperienze ponendomi al coperto da un aumento troppo grande di temperatura nell'interno dei recipienti, coll'unire alle soluzioni colorate dell'allume; ma siccome alcuni colori erano alterati da questo corpo, dovetti contentarmi di eseguire alcune esperienze con soluzioni incolori di allume. In tal modo trovai che con una esposizione alla luce del sole di circa 24 ore in quattro giorni e con una temperatura che non sorpassò mai i 32° nell'interno del recipiente, il *Saccharomyces ellipsoideus* era ucciso, mentre quello che era stato soggetto all'azione dei soli raggi calorifici oscuri nel recipiente contenente la soluzione di inchiostro di china, con una temperatura che variò dai 37° a 42°, durante lo stesso periodo di tempo, produsse la fermentazione in capo a 72 ore.

« In un'ultima serie di esperienze, posi nell'intervallo esistente fra le due bottiglie delle soluzioni che non presentavano per trasparenza colori simili a quelli semplici dello spettro, ma colori qualunque. Tali soluzioni le ottenni mescolando i liquidi colorati di cui mi ero servito nella prima serie di esperienze e aggiungendo ad essi dell'allume fino a saturazione. Esse presentavano per trasparenza i seguenti colori: rosso-porpora, rosa-cupo, giallo-d'oro, giallo-verdastro, verde-cupo, giallo-bismark, verde-pallido, azzurro-verdastro e oltremare.

« In ciascuna bottiglia, insieme alla striscia di carta imbevuta della soluzione di gelatina contenente il fermento, fu posta una strisciolina di carta sensibile, contrassegnata con un numero uguale a quello posto sulla prima striscia. Furono fatte tre esperienze con una esposizione di 8, 12 e 24 ore, e ogni volta furono fissate le strisciole di carta sensibile e furono

poste nel mosto sterilizzato le altre, notando il tempo in capo al quale avveniva la fermentazione.

« La carta sensibile si alterò sempre in tutte le bottiglie, ma in grado diverso, e ponendo le striscioline una di seguito all'altra, andando da quella meno alterata a quella quasi completamente annerita, e sotto di esse scrivendo, secondo i numeri portati dalle strisce, i tempi in capo ai quali si era prodotta nel mosto la fermentazione, si aveva una serie crescente che stava ad indicare che i colori che preservano meglio una carta sensibile dall'annerimento, hanno un'azione meno nociva sulla vita del *Saccharomyces elipsoideus* ».

## CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Società zoologica di Amsterdam; la Società Reale di Sydney; la Società Reale delle scienze di Thronhjelm; la Società di scienze naturali di Emden; la Società geologica e di storia naturale di Ottawa; la Società di scienze naturali di Braunschweig; la Società geografica di Helsingfors; la Società degli ingegneri civili di Parigi; gli Osservatori di Parigi e di S. Fernando; le Università di Glasgow, di Cambridge e di Berkeley.

Annunciarono l'invio delle proprie pubblicazioni:

La R. Società di scienze naturali di Budapest; la Società di scienze naturali di Gera; la Società geologica di Calcutta; la Società zoologica di Londra; la R. Scuola per gl'ingegneri di Roma; la Scuola politecnica di Parigi.

## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*dal 3 ottobre al 6 novembre 1892.*

- Bajo A.* — Contro le regole logaritmiche per evitare i complementi e le caratteristiche negative. Napoli, 1892. 8°.
- Bergbohm J.* — Entwurf einer neuen Integralrechnung auf Grund der Potenzial Logarithmal- und Numeralrechnung. Leipzig, 1892. 8°.
- Boccardo E. C.* — Trattato elementare completo di geometria pratica. Disp. 35. Torino, 1892. 8°.
- Bogdanow A.* — Association russe pour l'avancement des sciences physico-chimiques naturelles et biologiques. Rapport aux Congrès internationaux de Moscou. 1892. 4°.
- Id.* — Quelle est la race plus ancienne de la Russie centrale. Moscou, 1892. 8°.

- Böttger O.* — Katalog der Batrachier-Sammlung im Museum der Senckenb. Naturforsch. Gesellschaft. Frankfurt, a/M. 8°.
- Casati G.* — Unioro. Schizzo topografico a memoria, in scala approssimativa di 1:750,000.
- Congrès international d'Archéologie préhistorique et d'Anthropologie. 11<sup>e</sup> Sess. a Moscou août 1892. Moscou, 1892. 8°.
- Congrès international de Zoologie. 2<sup>e</sup> Sess. a Moscou août 1892. 1<sup>e</sup> partie. Moscou, 1892. 8°.
- Consiglio Ponte S.* — Contribuzione alla vulcanologia delle Isole Eolie. — I proiettili e l'interno meccanismo eruttivo di Vulcano. Catania, s. a. 4°.
- Id.* — Fine del periodo eruttivo di Vulcano e stato attuale del cratere. Catania, 1891. 4°.
- Day J.* — Literatura zoologica hungarica. Budapest, 1891. 8°.
- Ducovetzky F.* — Congressi internazionali di Mosca. Mosca, 1892. 8°.
- Ferrero O.* — Le ricerche geologiche e le esplorazioni sotterranee dei mezzi fertilizzanti. Caserta, 1892. 8°.
- Id.* — Osservazioni e registrazioni sopra la rugiada. Asti, 1892. 8°.
- Garibaldi P. M.* — Stato meteorologico e magnetico di Genova per l'anno 1891.
- Garnier Ch. et Eiffel G.* — Coupole du grand équatorial (Observatoire de Nice). Application du flotteur annulaire. Paris, 1885. 4°.
- Gasperini R.* — Prilog k dalmatinskoj Fauni (isopoda, myriopoda - arachnida). U Splitu, 1892. 8°.
- Gorini C.* — Studi sperimentali sul latte (Lab. scient. della Direz. della Sanità). Roma, 1892. 4°.
- Herman O.* — Petényi, il fondatore dell'Ornitologia scientifica in Ungheria. Budapest, 1891. 4°.
- Loverin J.* — Memorial. Cambridge, 1892. 8°.
- Mosso A.* — Les phénomènes psychiques et la température du cerveau. London, 1892. 4°.
- Processo verbale della Seduta del Consiglio superiore dei lavori geodetici dello Stato tenuta in Roma, 7 aprile 1892. 4°.
- Pungur G.* — Histoire naturelle des gryllides de Hongrie. Budapest, 1891. 4°.
- Saalmüller M. und v. Heyden L.* — Lepidopteren von Madagascar. Abth. I, II. Frankfurt a/M. 1884-1891. 4°.
- Sclavo A.* — Di alcune nuove proprietà dello Spirillo colerigeno di Koch e degli Spirilli affini ecc. Roma, 1892. 4°.
- Stourdaa Prince G.* — Reponse à la critique que M. Goupil a faite à mon ouvrage sur les lois fondamentales de l'univers. Jassy, 1892. 8°.
- Weber W.* — Die Werke herausg. von der k. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Bd. I, II. Berlin, 1892. 8°.
- Wichow R.* — Crania ethnica americana. Berlin, 1892. 8°.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 20 novembre 1892.*

**Matematica.** — *Gli integrali algebrici dell'equazione di Lamé.*

Nota del Socio FRANCESCO BRIOSCHI.

« 1. In una Memoria che ha per titolo *Sopra una classe di equazioni differenziali lineari del secondo ordine* pubblicata negli Annali di Matematica (T. IX seconda Serie. Anno 1878) ho dimostrato che la equazione differenziale :

$$(1) \quad \varphi(s) \frac{d^2 y}{ds^2} + \frac{1}{2} \varphi'(s) \frac{dy}{ds} = \left[ \frac{\nu(\nu+2)}{4} s + t \right] y$$

nella quale :

$$\varphi(s) = 4s^3 - g_2 s - g_3 = 4(s - e_1)(s - e_2)(s - e_3)$$

$\nu$  un numero dispari e  $t$  una costante, ammette integrali algebrici.

« Indicando con  $P(s)$  un polinomio del grado  $\frac{\nu-1}{2}$  e con  $\xi$  una qualsivoglia delle radici  $e_1, e_2, e_3$ , ponendo :

$$P(s) = \prod_{r=1}^{\frac{\nu-1}{2}} (s - s_r), \quad \mu(s) = \frac{\varphi(s)}{s - \xi}$$

e :

$$(2) \quad \begin{aligned} t_1(a) &= \sqrt{\mu(s)} - \sqrt{\mu(a)} - 2(s - a), \\ t_2(a) &= \sqrt{\mu(s)} + \sqrt{\mu(a)} - 2(s - a) \end{aligned}$$



ho anche dimostrato che i valori degli integrali  $y_1, y_2$  della equazione (1) sono:

$$y_1 = \sqrt{P(s)} (s - \xi)^{\frac{1}{4}} \left[ \frac{t_1(\xi)}{t_2(\xi)} \right]^{\frac{1}{4}} \prod_1^{\frac{v-1}{2}} \left[ \frac{t_1(s_r)}{t_2(s_r)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$y_2 = \sqrt{P(s)} (s - \xi)^{\frac{1}{4}} \left[ \frac{t_2(\xi)}{t_1(\xi)} \right]^{\frac{1}{4}} \prod_1^{\frac{v-1}{2}} \left[ \frac{t_2(s_r)}{t_1(s_r)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ponendo  $a = \xi$  ed  $a = s_r$  nelle espressioni (2).

« Questi valori di  $y_1, y_2$  si possono trasformare nel modo seguente. Essendo:

$$t_1(a) t_2(a) = 4(s - a) [2s + \xi - \sqrt{\mu(s)}]$$

si hanno le:

$$t_2(a) [t_1(a) + 4(s - a)] = 4(s - a) [2a + \xi + \sqrt{\mu(a)}]$$

$$t_1(a) [t_2(a) + 4(s - a)] = 4(s - a) [2a + \xi - \sqrt{\mu(a)}]$$

inoltre le:

$$t_1(a) [t_1(a) + 4(s - a)] = L(a), \quad t_2(a) [t_2(a) + 4(s - a)] = M(a)$$

posto:

$$L(a) = [\sqrt{\mu(s)} - \sqrt{\mu(a)}]^2 - 4(s - a)^2$$

$$M(a) = [\sqrt{\mu(s)} + \sqrt{\mu(a)}]^2 - 4(s - a)^2.$$

« Si ottengono così le due relazioni:

$$4(s - a) [2a + \xi + \sqrt{\mu(a)}] \frac{t_1(a)}{t_2(a)} = L(a)$$

$$4(s - a) [2a + \xi - \sqrt{\mu(a)}] \frac{t_2(a)}{t_1(a)} = M(a)$$

e per esse i valori di  $y_1, y_2$ , trascurando un coefficiente costante, prendono la forma:

$$(3) \quad y_1 = L^{\frac{1}{4}}(\xi) \prod_1^{\frac{v-1}{2}} L^{\frac{1}{2}}(s_r)$$

$$y_2 = M^{\frac{1}{4}}(\xi) \prod_1^{\frac{v-1}{2}} M^{\frac{1}{2}}(s_r).$$

« Si noti che posto:

$$A_r = \sqrt{\mu(s_r)} - \sqrt{\mu(\xi)}, \quad B_r = 2(s_r - \xi), \quad C_r = \sqrt{\mu(s_r)} + \sqrt{\mu(\xi)}$$

$$A = \sqrt{\mu(s)} - \sqrt{\mu(\xi)}, \quad B = 2(s - \xi), \quad C = \sqrt{\mu(s)} + \sqrt{\mu(\xi)}$$

e quindi :

$$L(\xi) = A^2 - B^2, \quad M(\xi) = C^2 - B^2$$

sono :

$$L(s_r) = (A - A_r)^2 - (B - B_r)^2, \quad M(s_r) = (C + A_r)^2 - (B - B_r)^2.$$

« 2.° I valori (3) possono essere nuovamente trasformati colle seguenti considerazioni. Sia  $F(z_1, z_2)$  la forma biquadratica :

$$F(z_1, z_2) = z_1^4 - 6\varrho z_1^2 z_2^2 + z_2^4;$$

indicando con :

$$H = \frac{1}{2} (FF)_2 \quad T = 2 (FH)$$

i suoi due covarianti, si hanno pei loro valori :

$$H = -\varrho F - (9\varrho^2 - 1) z_1^2 z_2^2 \quad T = (9\varrho^2 - 1) z_1 z_2 (z_2^4 - z_1^4).$$

« Supponendo nelle formule del paragrafo precedente  $\xi = e_1$  pongasi

$$\varrho = \frac{e_1}{e_2 - e_3}, \text{ ed } (1)$$

$$(4) \quad s = - (e_2 - e_3) \frac{H}{F}$$

si ottengono le :

$$s - e_1 = \frac{\mu(e_1)}{e_2 - e_3} \frac{z_1^2 z_2^2}{F}, \quad s - e_2 = \frac{e_1 - e_2}{F} (z_1^2 + z_2^2)^2, \quad s - e_3 = \frac{e_1 - e_3}{F} (z_2^2 - z_1^2)^2$$

e quindi :

$$\sqrt{\mu(s)} = \frac{\sqrt{\mu(e)}}{F} (z_2^4 - z_1^4).$$

« I valori di  $L(\xi)$ ,  $M(\xi)$ ,  $L(s_r)$ ,  $M(s_r)$ , si trasformano così nei seguenti :

$$L(\xi) = 4\mu(e_1) \frac{z_1^4}{F} \quad M(\xi) = 4\mu(e_1) \frac{z_2^4}{F}$$

$$L(s_r) = \frac{1}{F} \left[ (C_r^2 - B_r^2)^{\frac{1}{2}} z_1^2 - (A_r^2 - B_r^2)^{\frac{1}{2}} z_2^2 \right]^2$$

$$M(s_r) = \frac{1}{F} \left[ (A_r^2 - B_r^2)^{\frac{1}{2}} z_1^2 - (C_r^2 - B_r^2)^{\frac{1}{2}} z_2^2 \right]^2$$

e gli integrali  $y_1, y_2$  diventano :

$$(5) \quad y_1 = \frac{U}{F^{\frac{1}{4}}}, \quad y_2 = \frac{V}{F^{\frac{1}{4}}}$$

essendo :

$$U = z_1 S(z_1^2, z_2^2), \quad V = z_2 S(z_2^2, z_1^2)$$

ed  $S$  un polimONIO in  $z_1^2, z_2^2$  del grado  $\frac{r-1}{2}$  (2). I coefficienti delle più

(1) Pick, *Ueber die Integration der Lamé'schen Differential gleichung*. Accademia delle scienze di Vienna. Anno 1887.

(2) Alphen, *Traité des fonctions elliptiques*. T. II, pag. 474.

alte potenze di  $z_1^2$  in U e di  $z_2^2$  in V potendo ritenersi eguali all'unità, i polinomi U, V contengono ciascuno gli stessi coefficienti in numero  $\frac{\nu-1}{2}$ .

« 3. Per determinare il valore di questi coefficienti si osservi che posto  $s = \frac{z_1}{z_2}$  dalla relazione (4) si ha :

$$ds = 2(e_2 - e_3) \frac{T}{F^{\frac{3}{2}}} dz$$

ma pel valore di T :

$$\frac{T}{F^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{\varphi(s)}}{(e_2 - e_3)^{\frac{3}{2}}}$$

quindi :

$$\frac{ds}{dz} = \frac{2}{(e_2 - e_3)^{\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{\varphi(s)}}{\sqrt{F}}$$

« Dalla prima delle (5) derivando si deduce la :

$$\frac{2\sqrt{\varphi(s)}}{(e_2 - e_3)^{\frac{1}{2}}} \frac{dy_1}{ds} = \frac{FU' - \frac{\nu}{4} F' U}{F^{\frac{\nu+2}{4}}}$$

e derivando di nuovo :

$$\begin{aligned} \frac{4}{e_2 - e_3} \left[ \varphi(s) \frac{d^2 y_1}{ds^2} + \frac{1}{2} \varphi'(s) \frac{dy_1}{ds} \right] &= \frac{1}{F^{\frac{\nu}{4}+1}} \left[ F^2 U'' - \frac{\nu-1}{2} FF' U - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\nu}{4} FF'' U + \frac{\nu(\nu+2)}{16} F'^2 U \right] \end{aligned}$$

ma

$$U' = \nu U_1 \quad U'' = \nu(\nu-1) U_2, \quad F' = 4F_1 \quad F'' = 12F_2,$$

si avrà perciò: per la (1)

$$\frac{4}{e_2 - e_3} \left[ \frac{\nu(\nu+2)}{4} s + t \right] y_1 = \frac{\nu(\nu-1)}{F^{\frac{\nu}{4}}} (FU)_2 - \nu(\nu+2) \frac{H}{F} y_1$$

o rammentando il valore (4) di s, si avrà :

$$(FU)_2 = \frac{4t}{\nu(\nu-1)(e_2 - e_3)} U$$

ossia :

$$z_1^2 U_2 + 6\varrho z_1 z_2 U_{12} + z_2^2 U_{11} = kU$$

posto :

$$k = \varrho + \frac{4t}{\nu(\nu-1)(e_2 - e_3)}.$$

« Da quest'ultima equazione si ottengono i valori dei coefficienti di  $U$  e quello di  $k$ ; quest'ultimo sarà dato evidentemente da una equazione del grado  $\frac{\nu+1}{2}$ .

« Pei casi di  $\nu = 1, 3, 5$  si avranno :

$$t = 0 \quad t^2 = \frac{3}{4} g_2, \quad t^3 - 7g_2 t + 20g_3 = 0.$$

« 4.° Una speciale proprietà degli integrali  $y_1, y_2$  dell'equazione differenziale (1) rilevasi dalle seguenti considerazioni. Sia  $f(y_1, y_2)$  una forma bi-quadratica a coefficienti costanti, e supposto sostituiti in essa per  $y_1, y_2$  i loro valori, sarà :

$$f(y_1, y_2) = z(s)$$

essendo  $z$  un polinomio in  $s$ , il quale, come è noto, deve soddisfare ad una equazione differenziale lineare del quinto ordine. Questa equazione è la seguente :

$$\begin{aligned} & \varphi^2 z'' + 5\varphi\varphi' z'' + 5\left[\frac{3}{4}\varphi'^2 + 4(6s - \psi)\varphi\right] z''' + \\ & + 5\left[6(2 - \psi')\varphi + 6(3s - \psi)\varphi'\right] z'' + \\ & + \left[6(3 - 4\psi')\varphi' + 48s(3s - 5\psi) + 64\psi^2\right] z' + 16\psi'(4\psi - 3s)z = 0 \end{aligned}$$

nella quale :

$$\psi = \frac{\nu(\nu+2)}{4}s + t.$$

« Posto :

$$z = s^{\frac{\nu-1}{2}} + a_1 s^{\frac{\nu-3}{2}} + \dots + a_{\frac{\nu-1}{2}}$$

la equazione superiore dà  $\frac{\nu+3}{2}$  relazioni, ma il coefficiente della più alta potenza di  $s$  essendo eguale a zero riduconsi a  $\frac{\nu+1}{2}$ , cioè sufficienti a determinare i valori di  $a_1, a_2 \dots a_{\frac{\nu-1}{2}}$  e di  $t$ .

« Per  $\nu = 1$  si ha  $z = 1, t = 0$ ; per  $\nu = 2$  si ha  $z = s - \frac{2}{3}t$ , e  $t^2 = \frac{3}{4}g_2$ ; per  $\nu = 3$  si ottiene  $z = s^2 - \frac{5}{16}ts + \frac{1}{320}(23t^2 - 81g_2)$  e  $t^3 - 7g_2t + 20g_3 = 0$  ».

**Chimica-Fisica.** — *Spostamento della nicotina dai suoi sali e azione dell'alcool sopra di essi.* Memoria del Corrispondente R. NASINI e di A. PEZZOLATO.

« Uno di noi, in un lavoro che aveva principalmente per scopo di dosare rapidamente e con sicurezza la nicotina in presenza dell'ammoniaca, mostrò che la nicotina in soluzione nell'alcool a 96° non esercita nessuna azione sopra certi indicatori, quali la laccamuffa e la alizarina <sup>(1)</sup>: la ragione di questo comportamento, analogo a quello già constatato dal Menschutkin <sup>(2)</sup> per l'anilina in soluzione acquosa rispetto all'acido rosolico e per la trietilamina e l'ammoniaca in soluzione alcoolica rispetto alla fenoltaleina, dipende con tutta probabilità dal fatto che la nicotina essendo una base assai debole non si unisce in soluzione alcoolica cogli acidi degli indicatori o non ne può spostare la base.

« In questa Memoria noi studiamo il comportamento della nicotina come base e specialmente ci occupiamo degli spostamenti di essa dai suoi sali quando si trova in presenza di basi più energiche.

« La nicotina impiegata nelle nostre ricerche o era stata estratta da noi direttamente dal tabacco oppure proveniva dalla fabbrica del Trommsdorff: essa fu sempre purificata secondo le indicazioni date dal Landolt <sup>(3)</sup> e della sua purezza ci accertammo sempre determinandone il potere rotatorio e facendone valutazioni con acido solforico titolato.

« Che la nicotina sia una base debole è noto <sup>(4)</sup>: noi facemmo delle misure sulla conducibilità elettrica delle sue soluzioni acquose seguendo esattamente il metodo del Kohlrausch e le prescrizioni dell'Ostwald: la nicotina impiegata per queste esperienze proveniva dalla fabbrica Trommsdorff e purificata con tutte le cure aveva il potere rotatorio specifico seguente alla temperatura di 18°:

$$[\alpha]_D = -161.09$$

(1) A. Pezzolato, *Sul modo di determinare la nicotina in presenza dell'ammoniaca.* Atti della R. Acc. dei Lincei. — Gazzetta chimica italiana, t. XX, pag. 780, anno 1890.

(2) N. Menschutkin, *Ueber die gegenseitige Verdrängung der Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze.* Berl. Ber., t. XVI, pag. 315, anno 1883.

(3) Landolt, *Das optische Drehungsvermögen*, pag. 68.

(4) Vedere la memoria del Colson, *Mémoire sur une application de la thermochimie.* Bull. 3°, t. III, pag. 8, anno 1890.



Le misure sulla conducibilità elettrica furono eseguite alla temperatura di 25°:

| Peso molecolare<br>della nicotina sciolto in | Conducibilità<br>molecolare |
|----------------------------------------------|-----------------------------|
| 16 litri                                     | 1.331                       |
| 32 "                                         | 1.874                       |
| 64 "                                         | 3.163                       |
| 128 "                                        | 4.889                       |
| 256 "                                        | 9.773                       |
| 512 "                                        | 17.316                      |
| 1024 "                                       | 31.964                      |
| 2048 "                                       | 57.756                      |

La conducibilità molecolare della nicotina è minore di quella della ammoniaca: essa cresce col crescere della diluizione presso a poco in modo analogo a quella dell'ammoniaca.

« Anche la contrazione di volume che avviene quando si forma un sale di nicotina mostra quanto essa sia una base debole.

« Fu preparata una soluzione acquosa di nicotina tale che in un chilogrammo era contenuto il peso molecolare della base: di questa soluzione determinammo il peso specifico mediante un picnometro di Sprengel e trovammo a 20°:

$$d_4^{20} = 1.010387$$

Fu poi preparata una soluzione acquosa di acido cloridrico contenente ugualmente il peso molecolare di acido in un chilogrammo: il peso specifico fu trovato:

$$d_4^{20} = 1.015875$$

Furono mescolate le soluzioni in proporzioni equimolecolari ed il peso specifico della soluzione risultante fu trovato:

$$d_4^{20} = 1.014351$$

« Di qui si deduce:

|                                                                                   |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Volume di un chilogramma di soluzione di nicotina. . . . . cc.                    | 989.717  |
| Volume di un chilogramma di soluzione di acido cloridrico. . "                    | 984.363  |
| Somma dei volumi . . . . . "                                                      | 1974.080 |
| Volume di due chilogrammi della soluzione risultante dalla mescolanza . . . . . " | 1971.680 |

quindi c'è stata una contrazione di volume di cc. 2.400.

« È noto che colle basi forti e gli acidi forti si ha una dilatazione, invece che una contrazione; coll'acido acetico la contrazione è ancora maggiore.

« Il volume di un chilogrammo di soluzione di nicotina essendo cc. 989.717 e quello di un chilogrammo di soluzione equimolecolare di acido acetico

essendo cc. 998.687 la loro somma è cc. 1988.404: invece il volume di due chilogrammi della soluzione risultante dalla loro mescolanza è di cc. 1970.186: quindi si è avuto una contrazione corrispondente a cc. 18.218.

« Contrazione vi è anche quando l'acido acetico puro si unisce colla nicotina pura:

« Un peso molecolare di nicotina occupa a 20° il volume di cc. 160.335 giacchè  $d_4^{20} = 1.01038$ :

« Un peso molecolare di acido acetico occupa a 20° il volume di cc. 57.282 giacchè  $d_4^{20} = 1.04745$ .

« La somma dei volumi sarebbe cc. 217.615: invece il volume molecolare a 20° dell'acetato di nicotina, o per dir meglio del miscuglio equimolecolare, essendo il suo peso specifico  $d_4^{20} = 1.04410$ , è di cc. 212.619.

« Quindi:

|                  |         |
|------------------|---------|
| Volume calcolato | 217.615 |
| Volume trovato   | 212.619 |
|                  | <hr/>   |
|                  | 4.996   |

Di questo miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina, che non crediamo possa ritenersi costituito *integralmente* da acetato di nicotina, determinammo il potere rotatorio specifico. Le determinazioni di potere rotatorio che compariscono in questo lavoro furono quasi tutte eseguite con un polarimetro di Laurent grande modello: alcune con un grande polarimetro Landolt-Lippich. Per il miscuglio equimolecolare di cui sopra, trovammo alla temperatura di 20°:

$$[\alpha]_D = -72.215$$

La rotazione fu verificata dopo due giorni e fu trovata uguale.

« L'acetato di nicotina era stato studiato in soluzione acquosa da P. Schwebel (1): egli esaminò tre soluzioni acquose ottenute neutralizzando soluzioni titolate di nicotina con soluzioni titolate di acido acetico e trovò i risultati seguenti:

| Acetato di nicotina % | $[\alpha]_D$ a 20° |
|-----------------------|--------------------|
| 4.85                  | + 13.81            |
| 11.087                | + 14.75            |
| 23.002                | + 17.10            |

E di qui dedusse per l'acetato di nicotina in soluzione acquosa la formula generale:

$$[\alpha]_D = + 49.680 - 0.6189 q + 0.002542 q^2$$

(1) P. Schwebel, *Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Salze des Nicotins*. Berl. Ber., t. XV, pag. 2850, anno 1882.

dove  $q$  rappresenta il % di acqua nella soluzione: di qui si dedurrebbe per l'acetato senza acqua:  $[\alpha]_D = +49.680$ . Per maggiore comodità abbiamo calcolato l'equazione dello Schwebel invece che in funzione del percentuale  $q$ , in funzione di  $c$ , vale a dire della concentrazione delle soluzioni (peso in 100 cc.): si ha in tal modo:

$$[\alpha]_D = 13.204 + 0.11406 c + 0.002073 c^2.$$

« Evidentemente la mescolanza equimolecolare di acido acetico e di nicotina ha un potere rotatorio che non corrisponde a quello dell'acetato dello Schwebel, che dovrebbe essere destrogiro. Nemmeno però si può supporre che la nicotina non siasi combinata affatto coll'acido acetico, giacchè in tal caso, ove non si ammetta una speciale influenza del solvente, il potere rotatorio specifico avrebbe dovuto essere:

$$[\alpha]_D = -98.62.$$

« Noi ci siamo assicurati che la formula dello Schwebel dà risultati concordanti con quelli che sperimentalmente si ottengono anche per concentrazioni assai forti; così ad esempio per una soluzione avente la concentrazione  $c = 64.735$  trovammo  $[\alpha]_D = +28.58$ , mentre  $[\alpha]_D$  calcolato colla formula dello Schwebel sarebbe  $+29.27$ .

« È a notarsi che questa soluzione da principio dava valori un po' minori e fu soltanto dopo averla lasciata a se per più di un giorno che dette il valore più elevato che non cambiò più. Alla mescolanza equimolecolare di nicotina e acido acetico che devia fortemente a sinistra, secondo è stato già detto, aggiungendo acqua si ha da principio sempre deviazione a sinistra che va mano a mano diminuendo coll'aumentare dell'acqua e poi deviazione a destra: sino a che la quantità d'acqua era inferiore a cinque molecole circa per una di nicotina noi abbiamo sempre avuto rotazione a sinistra, poi rotazione a destra, la quale, quando si è raggiunta una certa diluizione, può considerarsi uguale a quella che si calcola colla formula dello Schwebel: bene inteso però che le soluzioni vanno lasciate a se un certo tempo sino a che non si abbia rotazione costante. Noi ci asteniamo dal riferire i dati numerosissimi delle nostre esperienze; giacchè, sebbene esse non lascino alcun dubbio sul senso del fenomeno, sono nondimeno troppo penose e difficili a farsi perchè possano permettere risultati esatti. Noi sapremo dire se in soluzione acquosa di una certa concentrazione ci sia veramente l'acetato: certo vi è un composto che si comporta otticamente come una sostanza ben definita: in soluzioni più concentrate poi noi abbiamo evidentemente delle rotazioni dovute al composto studiate dallo Schwebel ed alla nicotina che si è messa in libertà per la dissociazione del composto stesso: oppure, come diremo a suo tempo, ad un altro acetato: anche nel miscuglio equimolecolare di nicotina e acido acetico noi abbiamo probabilmente acetato di nicotina e nicotina e acido acetico non combinati. Del rimanente che dalla mescolanza di

basi deboli come l'anilina con acido acetico non risulti integralmente l'acetato, ma si abbia invece una mescolanza in cui solo una parte delle due sostanze si uniscono, risulta anche dalle esperienze termochimiche del Berthelot e segnatamente da quelle riportate nella sua Memoria, *Recherches nouvelles sur la stabilité relative des sels, tant à l'état isolé qu'en présence de l'eau. Sels d'aniline* (1). Ma di tutto ciò diremo più tardi.

« L'acetato di nicotina, cioè il miscuglio equimolecolare di nicotina e acido acetico, è sempre levogiro in soluzione alcoolica: il potere rotatorio cresce col crescere della diluizione: ottenemmo i seguenti numeri alla temperatura di 20°:

| $c$    | $[\alpha]_D$ |
|--------|--------------|
| 51.121 | — 58.94      |
| 12.972 | — 65.27      |

Anche questi numeri li diamo con riserva attese le difficoltà delle letture.

« Se alle soluzioni alcooliche di acetato di nicotina si aggiunge acqua la deviazione verso sinistra va successivamente diminuendo coll'aumentare dell'acqua e si ottengono poi dei liquidi che deviano a destra: se invece alle soluzioni acquose di acetato si aggiunge alcool ha luogo il fenomeno contrario: la deviazione a destra diminuisce e si hanno poi liquidi che deviano a sinistra.

« Anche le soluzioni acquose di solfato e di cloridrato di nicotina si comportano in modo analogo. Anche il cloridrato e il solfato di nicotina furono esaminati otticamente in soluzione acquosa dallo Schwebel (1): pel cloridrato egli sperimentò sopra quattro soluzioni con un percentuale in sale tra 9.988 e 42.870: trovò che le soluzioni deviavano a destra e che il potere rotatorio specifico poteva esprimersi con la equazione:

$$[\alpha]_D = + 51.50 - 0.7931 q + 0.004238 q^2 \quad (t = 20^\circ);$$

pel solfato esaminò sei soluzioni il cui contenuto era compreso tra 9.946 e 69.445: anche esse deviavano a destra e le variazioni del potere rotatorio potevano esprimersi con l'equazione:

$$[\alpha]_D = + 19.77 - 0.05911 q.$$

Ora se alle soluzioni acquose di questi sali che deviano a destra si aggiunge alcool il potere rotatorio a destra diminuisce e si hanno poi liquidi che deviano a sinistra: se l'aggiunta di alcool è forte, circa 50 %, si hanno delle deviazioni di poco inferiori a quelle che darebbe la nicotina se si trovasse sciolta a uguale concentrazione nell'acqua e alcool: una soluzione in alcool al 50 % contenente gr. 12.463 di solfato di nicotina in 100 cc. aveva un potere rotatorio specifico di — 69.01 alla temperatura di 20°: la stessa

(1) Loco citato.

quantità di nicotina contenuta nel solfato avrebbe dovuto dare nelle stesse condizioni un potere rotatorio specifico — 75. Il potere rotatorio verso sinistra aumenta coll'aumentare dell'alcool: ciò dipende naturalmente da due cause: dissociazione, se così può chiamarsi, del sale destrogiro effettuata dall'alcool e maggior potere rotatorio che la nicotina ha nell'alcool in confronto di quello che ha nell'acqua.

« Ci siamo assicurati che in soluzione alcoolica la nicotina unita coll'acido acetico è completamente spostata dalla trietilammina: si prese una soluzione alcoolica di acetato di nicotina cui fu aggiunta la quantità corrispondente di trietilammina: si trovò come potere rotatorio specifico

$$[\alpha]_D = -140.95:$$

invece il potere rotatorio specifico calcolato secondo la formula del Landolt sarebbe:

$$[\alpha]_D = -141.13.$$

Con l'anilina lo spostamento non è completo e nemmeno con l'ammoniaca. L'aggiunta di acido borico a una soluzione alcoolica di nicotina produce una leggera diminuzione nel potere rotatorio: una soluzione che avrebbe dovuto deviare — 141 devìò — 136.

« Non vi ha dubbio che la soda e la potassa in soluzione alcoolica spostano completamente la nicotina dai suoi sali anche da quelli di acidi energici, dal momento che fondandosi su questo fatto si può titolare la nicotina stessa, come mostrò uno di noi <sup>(1)</sup>: non è però sempre facile dare di ciò una prova diretta per le soluzioni acquose, giacchè se a una soluzione nell'acqua di solfato o di cloridrato si aggiunge soda o potassa si ha subito un forte intorbidamento dovuto all'insolubilità della nicotina nelle soluzioni dei sali e specialmente dei solfati: alle soluzioni acquose del cloridrato aggiungendo ammoniaca lo spostamento è quasi completo: a una soluzione acquosa di cloridrato la quale conteneva tanta nicotina che avrebbe dovuto dare

$$[\alpha]_D = -76.03$$

fu aggiunta ammoniaca nella quantità strettamente necessaria: si ebbe

$$[\alpha]_D = -60.44$$

Poi fu aggiunta in quantità maggiore (invece che una molecola una e mezza per una di nicotina) e si ebbe:

$$[\alpha]_D = -69.18:$$

poi in quantità doppia di quella teorica e si ebbe:

$$[\alpha]_D = -73.42.$$

La soda sposta completamente la nicotina dell'acetato anche in soluzione acquosa: si prese una stessa quantità di una soluzione di nicotina: ad una

(1) A. Pezzolato, loc. cit.



si aggiunse acqua a fare 50 cc.: all'altra acido acetico per fare l'acetato, poi la quantità equivalente di soda e si portò con acqua al volume di 50 cc.: si ebbe identica deviazione. La trietilammina sposta la nicotina in grandissima parte dal cloridrato, quasi totalmente dal solfato.

« Il Gladstone sino dal 1862 si era occupato di studiare mediante il polarimetro lo spostamento della nicotina dai suoi sali per opera delle basi <sup>(1)</sup>: egli ammetteva che mentre, come è realmente, la nicotina ha un forte potere rotatorio a sinistra, la sua combinazione coll'acido cloridrico è priva affatto di potere rotatorio, il che, come risulta dalle esperienze dello Schwebel, non è esatto: egli trovò che aggiungendo a una soluzione di nicotina la proporzione stechiometricamente equivalente di cloruro ammonico la rotazione verso sinistra diminuisce assai, mentre diminuisce meno aggiungendo cloruro sodico: il Gladstone dedusse anche la composizione del liquido che risultava dopo l'aggiunta dei sali, ma naturalmente tale composizione essendo dedotta in base alla supposta inattività del cloridrato di nicotina non è da ritenersi esatta: esatta invece è la deduzione del Gladstone che la soda ha maggiore tendenza della ammoniaca a stare unita coll'acido cloridrico e quindi è meno spostata dalla nicotina.

« Abbiamo voluto studiare il comportamento ottico del miscuglio equimolecolare di acido acetico e nicotina sciolto nel benzolo. La nicotina nel benzolo conserva il potere rotatorio specifico che possiede quando è pura: ciò risulta dalle seguenti esperienze:

I. % di nicotina  $p = 46.385$ ;  $d_4^{20} = 0.93472$ ;  $c = 43.357$

$$[\alpha]_D = -161.65$$

II. % di nicotina  $p = 17.762$ ;  $d_4^{20} = 0.89994$ ;  $c = 15.985$

$$[\alpha]_D = -162.77.$$

Dalla soluzione più concentrata, e che perciò fornisce i dati più attendibili si ricava per la nicotina esattamente il valore trovato dal Landolt; dalla seconda un numero che differisce tanto poco dall'altro che la differenza sembrerebbe doversi attribuire ad errori di osservazione.

« Il miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina sciolto nel benzolo dette sempre soluzioni che deviavano fortemente a sinistra: quindi anche in questo solvente bisogna ammettere o che l'acetato è fortemente dissociato oppure che la sostanza che si trova nell'acqua e che devia a destra non è semplicemente acetato: nemmeno però è a ritenersi che la nicotina nel benzolo non si sia unita affatto coll'acido acetico giacchè per il potere rotatorio specifico, riferendosi alla sola nicotina, si hanno dei numeri troppo bassi. Riportiamo qui i dati che si riferiscono a tre soluzioni benzoliche del

(1) *Additional Notes on Reciprocal Decomposition among Salts in Solution by I. H. Gladstone. Journ. of the Chem. Soc., t. XV, pag. 302, anno 1862.*

miscuglio equimolecolare sopra detto: le esperienze furono eseguite alla temperatura di 20°:

| $c$ (in nicotina) | $c$ (in miscuglio equimolecolare) | $[\alpha]$ riferito alla nicotina | $[\alpha]_D$ riferito al miscuglio |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 5.259             | 7.207                             | — 109.64                          | — 80.07                            |
| 8.894             | 12.187                            | — 110.54                          | — 80.67                            |
| 10.116            | 13.863                            | — 110.64                          | — 80.73                            |

I numeri che si ottengono pel potere rotatorio specifico del miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina si avvicinano assai a quelli che si sono avuti pel miscuglio stesso senza solvente: tenuto conto degli errori di osservazione, che per questo miscuglio non sono piccoli, si può dire con molta probabilità che il miscuglio conserva nel benzolo il suo potere rotatorio specifico.

« Il miscuglio equimolecolare di nicotina e acido acetico avrebbe quindi potere rotatorio a sinistra presso a poco uguale sia che si esamini da solo sia che si esamini in soluzione benzolica: in ogni caso, se le differenze non si debbono a errori di osservazione, il potere rotatorio specifico più elevato si ricaverebbe dalle soluzioni benzoliche: nell'alcool il suo potere rotatorio specifico è sempre a sinistra, va aumentando colla diluizione, ma è un po' minore: finalmente nell'acqua il potere rotatorio specifico si mantiene a sinistra per concentrazioni molto forti, pure essendo assai piccolo: quando l'acqua è in proporzione maggiore di cinque molecole circa per una di nicotina passa a destra e segue poi nelle sue variazioni in funzione della concentrazione la curva tracciata dallo Schwebel.

« Sebbene non sia raro il caso che per influenza del solvente il potere rotatorio specifico di una sostanza vari non solo ma cambi anche di segno, pure se si pensa alle enormi differenze nel potere rotatorio che il miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina presenta quando è sciolto nell'acqua e quando si esamina da solo o sciolto nel benzolo e nell'alcool bisogna concludere che non si tratti della stessa sostanza. E tenendo conto del fatto che l'alcool esercita un'azione analoga su tutti i sali di nicotina, cioè quella di far passare a sinistra il potere rotatorio che è a destra nelle soluzioni acquose, e dell'altro fatto che nell'alcool la nicotina non fa cambiare il colore di certi indicatori mentre nell'acqua sì, l'ipotesi più semplice che si presenta è che nell'alcool e in altri solventi neutri la combinazione della nicotina con gli acidi non avvenga o avvenga molto incompletamente e che l'alcool stesso dissocia i sali di nicotina quando si aggiunge alle loro soluzioni acquose: il potere rotatorio a sinistra dipenderebbe quindi dalla nicotina messa in libertà e naturalmente si ottengono numeri minori che per la nicotina libera perchè una certa parte si è combinata coll'acido: naturalmente quanto più energico sarà l'acido e tanto più grande sarà la quantità di nicotina combi-

nata. Ma ipotesi più probabile ancora ci sembrerebbe la seguente: la nicotina coll'acqua dà luogo a una fortissima reazione già studiata da molti sperimentatori e che si manifesta con vivo sviluppo di calore e con forte contrazione di volume: il massimo di questi fenomeni si ha appunto quando si aggiunge acqua alla nicotina nella proporzione di cinque molecole circa per una di nicotina. Non sembrerebbe quindi impossibile che il prodotto studiato dallo Schwebel in soluzione acquosa fosse l'acetato di una base idrata: e che fosse appunto questa base idrata che possiede proprietà più energicamente alcaline: l'azione dell'alcool si spiegherebbe assai facilmente: in seno ad esso non potrebbe formarsi la base idrata che più facilmente si combina cogli acidi: sulle soluzioni acquose esso agirebbe togliendo acqua al sale della base idrata. Il comportamento crioscopico delle soluzioni acquose di acetato di nicotina non ci illumina molto: l'acetato di nicotina si comporta presso a poco come altri acetati studiati dal Raoult e da altri sperimentatori. La nicotina di per sè si comporta normalmente e cioè come una base debole rispetto alla legge del Raoult: il suo abbassamento molecolare è di 20.2 (1). L'acetato ci ha dato i seguenti numeri:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare per $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_4O_2$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 2.4943         | 0.43                      | 0.1723                      | 38.25                                                         |
| 1.2540         | 0.24                      | 0.1913                      | 42.47                                                         |
| 0.7201         | 0.14                      | 0.1944                      | 43.16                                                         |

« L'acetato di nicotina in soluzione acquosa si comporta come gli altri acetati di basi deboli (2) ed in modo poco differente dagli acetati di soda e di potassa (3): evidentemente esso è dissociato: l'acetato di anilina, comparabile a quello di nicotina, sebbene l'anilina sia una base molto più debole, è dissociato in soluzione acquosa, come risulta dalle esperienze del Walker (4) e dell'Arrhenius (5). Si ammette che per basi deboli e acidi deboli si tratti prevalentemente di dissociazione idrolitica: i fenomeni ottici non anderebbero veramente troppo d'accordo con simile ipotesi.

« Le esperienze crioscopiche fatte sulle soluzioni benzoliche del miscuglio

(1) F. M. Raoult, *Sur le point de congélation des dissolutions alcalines*. Ann. de Chimie et de Physique. 6<sup>e</sup> t. II, pag. 115, anno 1884.

(2) Vedere il lavoro di prossima pubblicazione di A. Ghira, *Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli*.

(3) F. M. Raoult, *Loi générale de congélation des dissolvants*. Annales de Chimie et de Physique. 6<sup>e</sup>. T. II, pag. 83, anno 1884.

(4) I. Walker, *Zur Affinitätsbestimmung organischer Basen*. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. IV, pag. 319, anno 1889.

(5) S. Arrhenius, *Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten*. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. V, pag. 1, anno 1890.

equimolecolare di nicotina e acido acetico ci dimostrerebbero che esso è realmente una combinazione: la nicotina nel benzolo dà un abbassamento di poco superiore al normale: la piccola differenza in più è probabile che dipenda da un po' d'acqua che la nicotina, come è noto, assorbe con straordinaria facilità: abbiamo infatti:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare per $C_{10}H_{14}N_2$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| 3.213          | 1.08                      | 0.3361                      | 54.45                                         |

« Ora il miscuglio equimolecolare dà numeri pochissimo differenti per una concentrazione presso a poco uguale: coll'aumentare della diluizione il coefficiente d'abbassamento va crescendo:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare per $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_4O_2$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 3.652          | 0.87                      | 0.2382                      | 52.88                                                         |
| 2.874          | 0.71                      | 0.2469                      | 54.82                                                         |

« Sembrerebbe quindi indubitato che nel benzolo abbiamo una vera combinazione di acido acetico e di nicotina e che il potere rotatorio osservato per le soluzioni benzoliche spetta realmente ad essa: se la nicotina non si fosse unita all'acido acetico o si fosse soltanto unita in piccola parte avremmo dovuto ottenere un abbassamento molecolare molto più elevato, pur tenendo conto che nel benzolo l'acido acetico è bimolecolare. Se l'acetato esista nell'acido acetico è difficile a dirsi: la nicotina sciolta nell'acido acetico dà un valore normale e naturalmente valore normale si ha pure supponendo che essa stia combinata col solvente: noi abbiamo ottenuto:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare per $C_{10}H_{14}N_2$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| 2.778          | 0.71                      | 0.2550                      | 41.31                                         |

« Valori normali ebbe il Raoult per diversi alcaloidi sciolti nell'acido acetico: egli calcolò che vi fossero disciolti allo stato di sale.

« Riepilogando dunque la spiegazione più semplice che possa darsi dei fatti da noi osservati ci sembra la seguente che può formularsi in due modi diversi. La nicotina coll'acqua forma un idrato come si può arguire dai fenomeni che accompagnano la sua soluzione: è noto d'altra parte che molti alcaloidi formano idrati, alcuni dei quali spesso ben definiti come quello di piridina. Questa base idrata ha un potere rotatorio a sinistra assai minore di quello della nicotina pura, come risulta dalle esperienze del Landolt che mostrano come il potere rotatorio dell'alcaoloide diminuisce straordinariamente coll'aggiunta di acqua in modo molto rapido da principio, lentamente poi: la sostanza che devia a destra in soluzione acquosa sarebbe l'acetato della base idrata:



questo acetato sarà più o meno decomposto nell'acqua, ma tale decomposizione sia essa elettrolitica o idrolitica o non modifica il potere rotatorio o se lo modifica predomina sempre il potere rotatorio a destra dell'acetato rimasto indecomposto cosicchè si hanno in definitiva dei liquidi destrogiri. Negli altri solventi, come l'alcool e il benzolo, e nel miscuglio equimolecolare si ha invece l'acetato della base anidra più o meno decomposto il cui potere rotatorio è verso sinistra: quando alle soluzioni acquose di acetato si aggiunge alcool in certe proporzioni il potere rotatorio passa a sinistra perchè dell'acqua viene tolta all'acetato ed inversamente procedono le cose quando alle soluzioni alcooliche si aggiunge acqua: ciò che è stato detto per l'acetato vale anche per gli altri sali come il cloridrato e il solfato che deviano a destra in soluzione acquosa ed a sinistra in soluzione acquosa alcoolica. Facciamo anche notare come alla nicotina idrata spetterebbe una maggiore energia come base, la qual cosa si rileva dal suo comportamento cogli indicatori e dalla più facile spostabilità della nicotina stessa in soluzione alcoolica: ci sembra molto interessante di studiare sotto questo nuovo punto di vista le basi che si comportano in modo analogo, così quelle esaminate dal Menshutkin ed altre per vedere se realmente per basi non contenenti ossidrilie la presenza dell'acqua sia necessaria perchè le proprietà alcaline si manifestino, o si manifestino in grado più elevato (<sup>1</sup>). Ponendoci da un altro punto di vista più in correlazione colle attuali vedute sulla causa del potere rotatorio noi possiamo anche dire che l'acqua di per sè fa diminuire il potere rotatorio della nicotina perchè alcune molecole di essa attaccandosi alla molecola dell'alcaloide ne spostano il centro di gravità che si avvicina a un piano di simmetria: l'acido acetico di per sè produce uno spostamento nello stesso senso: quando agiscono insieme le due sostanze lo spostamento è tale che il centro di gravità passa dall'altra parte del piano di simmetria ed il potere rotatorio cambia di segno.

« I risultati più importanti di queste nostre ricerche, che necessariamente sono riuscite un po' incomplete dal lato quantitativo a cagione delle difficoltà sperimentali, ci sembrano essere i seguenti:

« 1.<sup>o</sup> di avere stabilito che la nicotina si comporta come le altre basi studiate dal Menshutkin cioè manifesta proprietà alcaline assai più energiche in soluzione acquosa che in soluzione alcoolica e di avere dimostrato inoltre, anche fondandosi sul potere rotatorio, che essa può essere spostata completamente dai suoi sali da basi più energiche anche in soluzione acquosa, ma più facilmente poi in soluzione alcoolica: risultato questo, come già nei loro

(<sup>1</sup>) Vedere gli studi del Berthelot specialmente quelli *Recherches sur les alcalis organiques* (Ann. de Chimie etc. 5<sup>e</sup>, t. XXIII, pag. 423, anno 1881). *Recherches nouvelles sur la stabilité relative des sels tant à l'état isolé qu'en présence de l'eau*. Ibidem. 6<sup>e</sup>. t. XXI, pag. 355, anno 1890), in cui si mette in rilievo l'azione dell'acqua sopra diverse basi e si mostra che realmente si formano idrati.



lavori notarono il Berthelot e il Menshutkin, che non sembra troppo in armonia colle leggi del Berthollet;

« 2.° di aver mostrato che il comportamento ottico dell'acetato e in genere dei sali di nicotina è assai diverso in soluzione acquosa e in soluzione alcoolica o benzolica ed inoltre che le equazioni stabilite per esprimere il potere rotatorio dei sali di nicotina in soluzione acquosa in funzione della concentrazione non hanno più valore per soluzioni molto concentrate;

« 3.° che con tutta probabilità la nicotina e basi analoghe nell'acqua acquistano proprietà alcaline più energiche formandosi degli idrati e che i sali che si formano in soluzione acquosa sono i sali di queste basi idrate più energiche, mentre negli altri solventi si formano più o meno completamente i sali delle basi anidre ».

**Matematica.** — *Altre proprietà relative alla superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio CREMONA.

« In questa Nota, prendendo argomento dalle proprietà della superficie del 5° ordine sviluppate in due Note precedenti <sup>(1)</sup>, e dalla rappresentazione piana della medesima, io mi occupo della costruzione di essa per mezzo di ciascuna di undici corrispondenze univoche, distinte in due sistemi, l'uno di sette, l'altro di quattro, aventi caratteri diversi, e della costruzione di undici corrispondenti connessi rispetto a ciascuno dei quali, e rispetto ad una quadrica fissa, può provenire al modo delle superficie polari congiunte. Mi occupo pure di qualche quistione più generale.

# I.

## *Cenno intorno alla rappresentazione piana.*

« 1. La proiezione sghemba della superficie, fatta mediante le corde della sua curva doppia sul piano  $\eta$ , seguita da una trasformazione quadratica arbitraria  $\mathfrak{T}$  coi punti fondamentali in  $\eta$ .  $\wp^3 \equiv 1, 2, 3$  fornisce la rappresentazione piana di ordine minimo della superficie. Posto  $\mathfrak{T}[\eta, a_k, b] \equiv A_k, B$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) le sezioni piane vengono rappresentate da curve del 4° ordine pei punti  $A_k, B$  con soltanto cinque intersezioni mobili, epperò con 6 altri punti fissi che diremo  $B_k$  ( $k = 1, \dots, 6$ ). Ciascuno di questi rappresenta una retta della superficie, distinta dalle  $a_k, b$ ; *sulla superficie vi sono quindi altre sei rette  $b_1, \dots, b_6$  tutte corde della curva doppia* <sup>(2)</sup> e tagliate dal

<sup>(1)</sup> Cfr. questi Rend., fascicoli settembre 1892.

<sup>(2)</sup> Cfr. per la rappresentazione piana della sup. del 5° ordine con cubica doppia: Clebsch, Math. Ann. III; e poi Cremona, Math. Ann. IV; Caporali, Memorie di Geometria.

piano  $\gamma$  nei punti  $\mathfrak{T}^{-1}[B_k] \equiv B'_k$ . — Fra i punti fondamentali i quattro  $A_k$  sono allineati, e la retta  $a$ , che li contiene, è l'immagine del punto triplo; poichè i punti  $\gamma . a_k$  da cui provengono gli  $A_k$  per mezzo di  $\mathfrak{T}$  sono in una conica che passa per 1, 2, 3, cioè sulla conica  $\gamma . (P)$ . Si possono subito dedurre da ciò moltissime proprietà delle curve situate sulla superficie; noi ci limitiamo a far cenno di quelle soltanto che interessano al nostro scopo. Dicendo  $B_7$ ,  $b_7$  rispettivamente in luogo di  $B$ ,  $b$ , si ha che una retta arbitrariamente condotta per  $B_k$  è rappresentata da una cubica sghemba che passa pel punto triplo e che è appoggiata in un punto alla retta  $b_k$  ed in nessun punto alla retta  $b_i$  ( $i, k = 1, \dots, 7$ ;  $i \neq k$ ); una retta condotta per  $A_k$  ha, in vece, per immagine una cubica che incontra la retta  $a_k$ , ma che in generale non passa pel punto triplo. Diremo ( $b_k$ ) i *primi sette* e ( $a_k$ ) i *secondi quattro* fra gli undici sistemi di cubiche che così si hanno; e diremo ( $\mathbf{h}$ ) il *sistema coordinato* alla retta  $\mathbf{h}$  ( $\mathbf{h} \equiv b, a$ ).

« 2. Fra le cubiche del sistema ( $b_i$ ) vi sono 6 coniche, ciascuna delle quali è appoggiata oltre che a  $b_i$  anche ad una retta  $b_l$  ( $l \neq i$ ), e passa pel punto triplo; e 4 coniche appoggiate oltre che a  $b_i$  anche ad una retta  $a_k$  senza generalmente passare pel punto triplo. Fra le cubiche del sistema ( $a_i$ ) vi sono poi 7 coniche, ciascuna appoggiata oltre che ad  $a_i$  anche ad una  $b_k$ . Si hanno così 49 coniche sulla superficie, e di esse 21 soltanto passano pel punto triplo; si possono immaginare rappresentate coi simboli

$$(ba)_{lm} \begin{cases} l = 1, \dots, 7 \\ m = 1, \dots, 4 \end{cases}$$

$$b^2_{lm} (lm = 12, \dots, 17; 23, \dots, 27; \dots; 67).$$

« Corrispondentemente a queste coniche la superficie possiede 21 cubiche piane con un punto doppio nel punto triplo; e sono quelle che insieme alle 21 coniche precedenti completano la sezione dei piani di queste colla superficie. Sul piano rappresentativo hanno per immagini le coniche condotte per 5 dei 7 punti  $B_k$ . Ognuna di tali cubiche è appoggiata a cinque delle rette  $b_i$ , e si può indicare con  $b^3_{lm}$  quella appoggiata alle cinque rette  $b_i$  ( $i \neq l, m$ ). Si ha pure che  $b^3_{lm}$  è appoggiata in due punti a ciascuna delle coniche  $b^2_{lm}$ ,  $(ba)_{lk}$ ,  $(ba)_{mk}$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) ed in nessun punto alla conica  $b^2_{pq}$  ( $p, q \neq l, m$ ).

## II

*Undici modi diversi di generare la superficie per corrispondenze (1, 1).*

« 3. Se per la retta  $\mathbf{h}$  ( $\mathbf{h} = b, a$ ), e per la cubica  $\mathfrak{g}^3$  si fa passare una quadrica, questa, avendo a comune colla superficie la curva  $2\mathfrak{g}^3 + \mathbf{h}_k$ , avrà ulteriormente a comune una cubica sghemba che passa pel punto triplo se è  $\mathbf{h} \equiv b$ , e che è appoggiata in un punto alla  $\mathbf{h}_k$ . Tal cubica appartiene

perciò al sistema  $(h_k)$ , e si può quindi dire: Le cubiche degli 11 sistemi  $(h_k)$  sono le cubiche che le quadriche dei fasci

$$(g^3 + h_k) \quad h \equiv \begin{cases} b; & k=1, \dots, 7 \\ a; & k=1, \dots, 4 \end{cases}$$

hanno ulteriormente a comune colla superficie.

« Da ciò segue allora che una qualunque delle cubiche dei primi 7 sistemi si appoggia, oltre che nel punto triplo, in altri 4 punti alla cubica doppia; mentre che le cubiche degli altri 4 sistemi si appoggiano a questa curva in 5 punti, distinti dal punto triplo.

« 4. Consideriamo uno  $(g^3 + b_k)$  dei primi 7 fasci, ed in questo una quadrica  $F_k^2$  e la corrispondente cubica  $f_k^3$ . Proiettando  $f_k^3$  da P si ha un cono quadrico  $P_k^2$ , il quale ha ulteriormente a comune con  $F_k^2$  una retta uscente da P, e precisamente quella  $k$  di  $F_k^2$  che appartiene al sistema opposto a quello cui appartiene  $b_k$ . Di coni  $P_k^2$  ve ne sono tanti quante sono le quadriche  $F_k^2$ : è facile però di riconoscere che tutti questi coni sono in un sistema di indice  $h$ , dove  $h$  è la soluzione dell'equazione  $2h - \sigma = 3$ ,  $\sigma$  essendo l'ordine del luogo descritto dalla retta  $k$ . In fatti, prendendo un punto M su una retta arbitraria  $r$ , per esso passano  $h$  coni del sistema, e però si hanno altrettante quadriche corrispondenti  $F_k^2$ , e quindi anche altrettante coppie di punti  $M_1 M'_1, \dots, M_h M'_h$  su  $r$ . Viceversa, dato un punto di una di queste coppie, per esso passa una sola quadrica  $F_k^2$ , e però si ha corrispondentemente un sol cono del sistema ed una sola coppia di punti  $MM'$ . Su  $r$  si ha dunque una corrispondenza  $(2, 2h)$  i cui punti uniti sono quelli in cui  $r$  taglia la superficie, ed anche, fra essi, quelli in cui  $r$  taglia il luogo delle rette  $k$ ; ma la superficie è del 5° ordine, dunque si deve avere

$$2 + 2h - \sigma = 5,$$

cioè precisamente  $2h - \sigma = 3$ . Ora il luogo delle rette  $k$  è il piano  $Pb_k$ , perchè  $b_k$  sta su tutte le  $F_k^2$  del fascio; perciò è  $\sigma = 1$ , e quindi  $h = 2$ . Supponendo che  $k$  percorra i numeri  $1, \dots, 7$  si ha il risultato seguente:

« Vi sono sette modi diversi di generare la superficie per mezzo di un fascio di quadriche con base decomposta ed un sistema, d'indice 2, di coni quadratici in corrispondenza univoca.

« 5. Consideriamo ora una  $(g^3 + a_k)$  degli altri 4 fasci di cui sopra, ed in esso una quadrica  $F_k^2$ ; consideriamo la cubica  $f_k^3$  ulteriore sezione di  $F_k^2$  colla superficie ed il cono cubico  $P_k^3$  (razionale) che la proietta da P. Al variare di  $F_k^2$  questo cono cubico descrive un sistema d'indice 2, poichè, ragionando come nel numero 4, su una retta arbitraria  $r$ , si viene ad avere una corrispondenza  $(3, 2h)$  i cui punti uniti sono i punti d'incontro di  $r$  con

la superficie, e col luogo, contato due volte, delle generatrici doppie dei coni  $P_k^3$ . Ora questo luogo è il piano di  $a_k$  e della tangente a  $\varphi^3$  in  $P$ ; quindi  $h$ , indice del sistema descritto da  $P_k^3$ , deve soddisfare all'equazione

$$3 + 2h - 2 = 5,$$

epperò deve essere  $h = 2$ . Facendo  $k = 1, \dots, 4$  si ha quest'altro risultato:

« Vi sono 4 modi diversi di generare la superficie per mezzo di un fascio di quadriche con base decomposta, ed un sistema, d'indice 2, di coni cubici razionali in corrispondenza univoca.

« 6. I due teoremi precedenti mostrano che la superficie  $\Phi_P$  si presenta come caso di degenerazione delle superficie del 6° e del 7° ordine, le cui equazioni vengono formate come segue.

« Si dicano

$$\varphi_1(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \mathfrak{F}_3) = 0, \quad \varphi_2(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \mathfrak{F}_3) = 0, \quad \varphi_3(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \mathfrak{F}_3) = 0$$

tre forme arbitrarie di grado  $i (= 2, 3)$  negli invarianti  $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \mathfrak{F}_3$  ed

$$f_1(x_1, \dots, x_4) = 0, \quad f_2(x_1, \dots, x_4) = 0$$

due forme quadratiche arbitrarie nelle coordinate  $x_1, \dots, x_4$  di un punto. Si formi il sistema, d'indice 2,

$$\lambda^2 \cdot \varphi_1 + 2\lambda\mu \cdot \varphi_2 + \mu^2 \cdot \varphi_3 = 0 \tag{\alpha}$$

ed il fascio

$$\lambda f_1 + \mu f_2 = 0; \tag{\beta}$$

per eliminazione del parametro  $\lambda:\mu$  si ha l'equazione

$$\varphi_1 \cdot f_2^2 - 2\varphi_2 \cdot f_1 f_2 + \varphi_3 \cdot f_1^2 = 0 \tag{\gamma}$$

che rappresenta, quando si tengono ferme le  $\xi_i$  e si identificano le variabili che entrano nelle  $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \mathfrak{F}_3$  con le  $x_1, \dots, x_4$ , una superficie dell'ordine  $i + 2 \cdot 2 = i + 4 (= 6, 7)$  con la quartica doppia  $f_1 = 0, f_2 = 0$  e col punto  $i^{plo}$  in  $\xi$ .

« Se nell'equazione ( $\gamma$ ) si mantengono ferme le  $\xi$  dopo averle scambiate con le  $x$ , si avrà l'equazione del cono tangente nel punto  $i^{plo}$ . Se dunque le  $\xi$  si considerano come variabili, la ( $\gamma$ ) dà insiememente un sistema di superficie dell'ordine  $i + 4$  e di coni d'ordine  $i$ , che sono fra loro nelle stesse relazioni in cui si trovano le superficie polari congiunte ed i coni polari congiunti. Possiamo mostrare che una tale relazione non è soltanto apparente poichè ha luogo il teorema: Le superficie date dalla ( $\gamma$ ) quando si mantengono fisse le  $\xi$  e variabili le  $x$ , ed i coni dati dalla medesima equazione, quando sono, in vece, fisse le  $x$  e variabili le  $\xi$ , sono superficie polari congiunte e coni congiunti rispetto ad un connesso  $(i, 4)$  e ad una quadrica.

« In fatti, ricordando le espressioni di  $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_3$  e ponendo  $p_{ik} = \xi_i x_k - \xi_k x_i$  ( $ik = 12, \dots, 34$ ) si ha:

$\mathfrak{S}_1 = \sum (\eta^{(2)} \eta^{(3)})_{im} p_{ik}$ ,  $\mathfrak{S}_2 = \sum (\eta^{(3)} \eta^{(2)})_{im} p_{ik}$ ,  $\mathfrak{S}_3 = \sum (\eta^{(1)} \eta^{(2)})_{im} p_{ik}$ ; ( $\delta$ )  
cosicchè, mutando in  $(\gamma)$  le  $x_i$  per mezzo della corrispondenza polare rispetto a

$$\sum_1^4 x_i^2 = 0 \quad (\varepsilon)$$

dopo di che diremo  $f'_1, f'_2$  ciò che diventano  $f_1, f_2$ ; e facendo nelle  $\varphi_i$  ( $i=1,2,3$ ) le sostituzioni ( $\delta$ ), dopo di che le diremo  $\varphi'_i$ , noi avremo l'equazione

$$\varphi'_1 f_2'^2 - 2\varphi'_2 f_1' f_2' + \varphi'_3 f_1'^2 = 0 \quad (\gamma')$$

di un connesso piano-retta (i, 4) che insieme alla quadrica ( $\varepsilon$ ) risponde all'asserto.

### III.

*Undici connessi rispetto a cui  $\Phi_p$  proviene come superficie polare congiunta.*

« 8. L'equazione  $(\gamma)$  diventa quella di una superficie come la  $\Phi_p$  se la quartica  $f_1 = 0, f_2 = 0$  si scinde in una cubica  $\varphi^3$  ed in una corda  $h$  di questa; e poi se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

1° per  $i=2$  il punto  $\xi$  deve essere su  $\varphi^3$  senza essere su  $h$ , e poi la generatrice della quadrica  $\lambda f_1 + \mu f_2 = 0$  di sistema opposto a quello cui appartiene  $h$ , e che passa per  $\xi$ , deve essere pure generatrice del cono  $\lambda^2 \varphi_1 + 2\gamma \mu g_2 + \mu^2 \varphi_3 = 0$ ; e ciò qualunque sia  $\lambda:\mu$ . Allora il primo membro della  $(\gamma)$  sarà divisibile per  $(\xi h^{(1)} h^{(2)} x)$ , dove  $h_i^{(1)}, h_i^{(2)}$  ( $i=1, \dots, 4$ ) sono ordinatamente le coordinate dei due punti  $h.g^3 \equiv H_1, H_2$ ; ed il quoziente uguagliato a zero sarà precisamente l'equazione di una superficie come la  $\Phi_p$ ;

2° per  $i=3$ , il punto  $\xi$  deve essere uno dei punti  $H_1, H_2$ , ed inoltre le funzioni  $\varphi_1, g_2, \varphi_3$  devono essere scelte per modo, che detta  $t$  la tangente a  $\varphi^3$  in  $\xi$  e  $\mathfrak{T}_1, \mathfrak{T}_2, \mathfrak{T}_3$  i valori che  $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_3$  acquistano per essa si abbia contemporaneamente

$$\begin{aligned} f_2'^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \mathfrak{S}_j} - 2f_1' f_2' \frac{\partial \varphi_2}{\partial \mathfrak{S}_j} + f_2'^2 \frac{\partial \varphi_3}{\partial \mathfrak{S}_j} &= 0 \quad (j=1, 2, 3) \\ \left| \begin{array}{ccc} \mathfrak{S}_1 & \mathfrak{S}_2 & \mathfrak{S}_3 \\ \mathfrak{T}_1 & \mathfrak{T}_2 & \mathfrak{T}_3 \\ \mathfrak{S}_1 & \mathfrak{S}_2 & \mathfrak{S}_3 \end{array} \right| &= 0. \end{aligned} \quad (\mu)$$

ove è  $\mathfrak{S}_i$  il valore che prende per  $h$  l'invariante  $\mathfrak{S}_i$ . Allora l'equazione  $(\gamma)$  si scinderà nella equazione  $(\mu)$ , contata due volte, ed in una equazione residuale che sarà quella di una superficie come la  $\Phi_p$ .



« Avvicinando questi risultati a quello stabilito nel n. 7 noi dunque possiamo dire, per la superficie  $\Phi_p$ , che

« Vi sono sette enti connessi (2, 3) e quattro enti connessi (3, 2) rispetto a ciascuno dei quali e rispetto alla quadrica  $\sum x_i^2 = 0$  la superficie  $\Phi_p$  può provenire come superficie polare congiunta.

« Rispetto a ciascuno dei 4 connessi (3, 2) il punto  $\xi$  è singolare pel complesso quadratico del connesso che corrisponde al piano polare di  $\xi$  rispetto a  $\sum_{i=1}^4 x_i^2 = 0$ .

« 9. È ad osservarsi che nel teorema precedente si parla di enti connessi distinti nel senso che non soltanto non si può con una trasformazione unica di variabili passare dall'uno all'altro, *conservando la superficie*, ma neppure con una sola trasformazione eseguita sulle variabili  $u_i$ . Usando di questa si possono ottenere una infinità di connessi rispondenti allo scopo. Se, nel fatto, nella  $(\gamma)$ , p. e., si rimpiazzano le  $x_i$  delle  $f_i$  per mezzo della sostituzione  $x_i \equiv \frac{\partial \Psi}{\partial u_i}$ , dove  $\Psi = 0$  è la forma aggiunta di una forma quadratica arbitraria nelle  $x$ ,  $\psi = 0$ , si avrà il connesso

$$\varphi'_1 \left( -\sum \frac{\partial f_1}{\partial \mu_i} \mu_i \right)^2 - 2\varphi'_2 \sum \frac{\partial f_1}{\partial \mu_i} \mu_i \cdot \sum \frac{\partial f_2}{\partial \mu_i} \mu_i + \varphi'_3 \left( \sum \frac{\partial f_2}{\partial \mu_i} \mu_i \right)^2 = 0$$

$$\mu_i = \frac{\partial \Psi}{\partial u_i} \quad (i = 1, \dots, 4)$$

rispetto al quale, ed anche rispetto a  $\psi = 0$ , se si precede la superficie polare congiunta, siccome si dovrà sulla precedente equazione rifare la sostituzione  $x_i \equiv \frac{\partial \psi}{\partial u_i}$  si ritornerà sulla stessa  $(\gamma')$ , a meno di una potenza del determinante  $[\psi_{ik}]$  fattore in tutti i termini dell'equazione <sup>(1)</sup> ».

**Geologia.** — *Avanzi morenici di un antico ghiacciaio del monte Sirino nei dintorni di Lagonegro (Basilicata).* Nota di GIUSEPPE DE LORENZO, presentata dal Corrispondente FR. BASSANI.

« Nel 1872 Stoppani scopriva la morena della valle d'Arni e ne faceva argomento di una Nota <sup>(2)</sup>, confermando così le previsioni del prof. Igino Cocchi <sup>(3)</sup>. Da quel tempo, tanto lo Stoppani quanto il Cocchi, il Lotti e il

<sup>(1)</sup> Questo fatto è del resto generale.

<sup>(2)</sup> *Sulla esistenza di un antico ghiacciaio nelle Alpi Apuane* (Rend. Ist. Lomb. 18 luglio 1872).

<sup>(3)</sup> *L'uomo fossile nell'Italia centrale* (Soc. it. sc. nat., vol. II, p. 36, anno 1867).

De Stefani pubblicarono varî lavori sui ghiacciai apuani, e ultimamente il De Stefani, raccogliendo le osservazioni fatte dagli altri e aggiungendone moltissime sue, descrisse minutamente gli antichi fenomeni glaciali di quella interessante regione (1). L'esistenza di un antico ghiacciaio nella Majella, supposta dal sig. Ferrero (2), non venne ritenuta dallo Stoppani come sufficientemente dimostrata (3). Con ciò si chiuse (per quanto io conosco) la serie delle pubblicazioni rivolte ad assodare tracce di antichi ghiacciai negli Apenini, e restarono sempre una ipotesi le parole dello Stoppani: « . . . . Riconosciuta ad ogni modo l'esistenza di antichi ghiacciai nelle Alpi Apuane, mi pare che la si debba indubbiamente presupporre per le regioni dell'Apennino, dove le ragioni di un clima più meridionale dovrebbero essere annullate dalla maggiore elevazione » (4).

« Una delle regioni dell'Italia meridionale più adatta a tradurre in realtà le parole dello Stoppani è quel tratto dell'Apennino, che si svolge al confine della Basilicata con la Calabria, comprendendo un fitto gruppo di monti, che si serrano e si innalzano rapidamente, raggiungendo nella Serra di Dolcedorme (gruppo del Pollino) l'elevazione massima di 2271 m. sul livello del mare. Infatti, facendo uno studio geologico in questa regione e propriamente nei monti dei dintorni di Lagonegro, mi sono imbattuto in tracce di un antico ghiacciaio, la cui descrizione forma lo scopo di questa Nota.

« Nei dintorni immediati di Lagonegro è vano cercare qualsiasi accenno ad una pianura: un intreccio di valli e di burroni, di colline e di alti monti dà a quel tratto di paese un aspetto selvaggio e pittoresco. I monti, di un'altezza variabile dai 1000 ai 2000 e più metri, si stipano intorno al gruppo del Sirino e ne fanno un luogo adattissimo allo sviluppo possibile di un ghiacciaio. Infatti, questa accidentata regione si trova a circa 15 km. dal mare, e i venti, che spirano da sud, sud-ovest ed ovest, carichi di umidità, appena abbandonato il mare, urtano contro questo gigantesco condensatore e si risolvono in piogge diluviali e incessanti o in copiose nevicate. Il Libeccio porta il contributo maggiore a questa abbondante precipitazione atmosferica. Le cime dei monti più elevati durante i cinque o sei mesi di freddo sono coperte da un fitto mantello di neve, che a volte si estende rapidamente e copre di un bianco lenzuolo tutta la sottostante regione.

« Dato questo ambiente così opportuno allo sviluppo di un ghiacciaio anche nei tempi nostri, per poco che diminuisse la temperatura media annuale, non c'è da meravigliarsi se in qualche punto di questo paese, più conveniente per speciali condizioni topografiche, si trovino tracce di antichi

(1) *Gli antichi ghiacciai delle Alpi Apuane* (Boll. Club alp. it., vol. XXIV, anno 1890, n. 57).

(2) *L'antico ghiacciaio della Majella*. Caserta, 1862.

(3) A. Stoppani, *L'era neozoica*, Milano, p. 130.

(4) Op. cit., p. 130.

ghiacciai, perchè qui appunto, come diceva lo Stoppani, la maggior elevazione annulla le ragioni di un clima più meridionale. Per esaminare questo punto più opportuno è necessario premettere pochi cenni topografici su questa regione <sup>(1)</sup>.

« Lagonegro si trova a 40° 7' 5" di latitudine nord e 3° 19' di longitudine est dal meridiano di monte Mario, a 670 m. sul livello del mare, nel fondo di un imbuto, formato dai monti che si svolgono d'intorno. I tre lati di questo profondo bacino situati a sud, ovest e nord sono costituiti da una serie di alture variabili da 800 a 1400 metri; il quarto — il lato orientale — è sbarrato dal gruppo del monte Sirino, che si presenta come un'enorme muraglia di più di 1000 m. di altezza a chi lo guarda da Lagonegro. Questo gruppo montuoso occupa una superficie di circa 25 km. q., e si può considerare come il complesso di due masse minori, di due ellissoidi, i cui assi maggiori sono press'a poco paralleli e diretti da nord a sud. Nella massa occidentale il vertice è rappresentato dalla cima più alta del Sirino (1889 m.); la vetta del Tápparo e il Cervo costituiscono le pendici settentrionali, mentre la costa del Capraro e Mazzapecora si arrotondano per formare le falde meridionali. I fianchi rivolti a ponente si stendono quasi senza interruzione per una lunghezza di 8 km. e con una pendenza media di 33°-35°; mentre quelli di levante, più accidentati, vanno a confondersi con i contrafforti del secondo gruppo. Il vertice di questo è dato dalla sommità del monte Papa (2007 m.); le falde settentrionali e meridionali sono rispettivamente formate dalla Spalla dell'Imperatrice e dalla Serra Orticosa. Anche qui i fianchi orientali, quantunque presentino un numero di valli maggiore di quello del lato occidentale del primo gruppo, pure in complesso non sono molto accidentati. Se invece si guarda alla tortuosa linea di congiunzione fra le due masse, si vede che essa è segnata da due valli, lunghe, strette e profonde, di cui una è diretta a sud e l'altra a nord. La prima parte dalla cima del monte Papa e si presenta come un gomito lungo 4 km., il cui fondo è occupato dal torrente Niello, da cui riceve il nome. L'altra, detta del Cacciatore, presenta tutti i requisiti necessari allo sviluppo di un ghiacciaio. Lunga press'a poco 3 km. e mezzo; compresa fra due barriere molto elevate, la spalla dell'Imperatrice a destra e le pendici settentrionali del Sirino a sinistra; difesa dal sole di mezzogiorno per mezzo dell'alta cresta (1906 m.) che congiunge la cima del Sirino a quella del monte Papa, è invece completamente aperta ai venti freddi del nord. Non sarebbe strano se anche adesso il suo fondo fosse occupato da piccoli depositi di neve durante tutto l'anno. È queste dunque il luogo più adatto allo sviluppo di un antico ghiacciaio in detta regione. Ed i fatti lo provano.

(1) Non parlo della costituzione geologica, essendo essa argomento di uno studio che pubblicherò fra breve e del quale ho già dato una notizia preventiva nei Rendiconti di questa Accademia (vol. I, fasc. 9°, 2 sem. 1892).

« Il malagevole sentiero, che mena dalla valle del Chiotto al lago Remmo, passa per la valle del Cacciatore a un chilometro circa al disopra del suo sbocco, tagliando così il ruscelletto che percorre il fondo della valle e che, ingrossato più in giù da sorgenti numerose e potenti, diventa più tardi il fiume Noce, il principale corso d'acqua di questa regione. Precisamente a questo punto i due fianchi della valle, per una lunghezza superiore ai 300 e un'altezza di circa 100 metri, sono occupati da una accumulazione di materiale detritico, che ad un attento esame si rivela come la morena terminale dell'antico ghiacciaio che si stendeva lungo la valle del Cacciatore.

« Questo deposito è costituito da una grande quantità di materia fangosa, inglobante caoticamente massi grandi e piccoli e ciottoli di dimensione variabile, provenienti dalle circostanti formazioni calcaree e silicee. Spesso le acque carboniche solventi hanno cambiato in qualche punto il materiale incoerente in un grossolano conglomerato.

« Sarebbe assurdo il pensare che questo cumulo di fango e di frammenti rocciosi si sia formato in posto con il detrito caduto dai monti vicini o sia un deposito di origine alluvionale: la sua posizione e la sua costituzione non danno alcun appoggio all'una nè all'altra delle due ipotesi.

« Per la prima, non si potrebbe spiegarne la posizione così perfettamente delimitata, giacchè sarebbe strano supporre che in quel punto si sia accumulata una sì grande quantità di detrito, quando a monte e a valle di esso, con le medesime condizioni topografiche e climatologiche, non se ne trova più traccia. Rimarrebbe poi del pari inesplicabile la presenza di numerosi ciottoli lisciati, perchè in una caduta diretta e non alta, è impossibile che si produca quel levigamento così perfetto. La seconda delle due ipotesi urta anch'essa contro insormontabili difficoltà. Anzitutto, di nuovo la sua posizione, a un chilometro più in su dello sbocco della valle e in una gola abbastanza stretta, quando si sa che i torrenti cominciano a deporre il materiale fluitato allorchè, finito il corso ripido e montuoso, sboccano in una vallata più larga e più piana. Altri argomenti contrari son dati dalla gran quantità di materia fangosa mista a pezzi di roccia di qualunque dimensione, e dalla mancanza assoluta di qualsiasi ciottolo, che ricordi la forma ellissoide caratteristica dei ciottoli trasportati e lisciati dalle acque correnti.

« Quello però che fornisce una prova inconfutabile a favore della origine glaciale di questo deposito è la presenza abbastanza frequente di ciottoli, che, sulle facce lisciate, presentano in gran numero le caratteristiche strie glaciali, prodotte in questo caso da grani di quarzo e da frammenti delle rocce silicee, che pigliano parte nella costituzione dei fianchi della valle. Questo effetto è del tutto diverso da quello che risulta dall'azione dell'acqua o di un torrente fangoso che trascina delle pietre pesanti, perchè queste, non essendo tenute fisse come i frammenti di roccia inclusi nel ghiaccio, e non essendo spinte sotto una forte pressione, non solo non possono produrre,



ma non possono neanche ricevere da altri corpi delle strie profonde, rettilinee e parallele fra di loro <sup>(1)</sup>.

« Uno di questi ciottoli striati, da me raccolto nella morena della valle del Cacciatore, si trova nel Museo geologico dell'Università di Napoli. È un frammento del calcare triasico del monte Sirino, della lunghezza di 21 cm. e dello spessore medio di 8 a 9, il quale offre molto grossolanamente la forma triquetra descritta e spiegata dallo Stoppani <sup>(2)</sup>. Delle tre facce, una, quasi rozza, non presenta alcuna scalfittura; le altre due sono lisciate e percorse da numerosissime strie, che si possono osservare molto bene sulla faccia maggiore e più piana. In questa, fatta eccezione delle piccole scalfitture irregolari, tutte le striature si possono riunire in due sistemi o fasci principali, ciascuno dei quali è costituito da un certo numero di linee parallele fra di loro e che incrociano quelle dell'altro fascio, corrispondendo così esattamente alle parole del Lyell «... the smoothed surfaces usually exhibit many scratches parallel to each other, one set of which often crosses an older set.» <sup>(3)</sup>. Tanto le strie dell'un fascio che quelle dell'altro deviano pochissimo dalla direzione dell'asse longitudinale del ciottolo, il quale, naturalmente, sottoposto alla grande pressione del ghiacciaio, doveva disporsi secondo la linea della minore resistenza.

« A questi indizi, già sufficienti da sè soli a designare con sicurezza l'origine di quel materiale detritico, si aggiunga che, sui due fianchi della valle, le rocce si mostrano arrotondate e solcate, molto imperfettamente però a causa della natura calcarea di esse e del conseguente disfacimento a cui andarono soggette.

« Dall'esame di tutti questi fatti risulta in modo indiscutibile che, durante l'epoca glaciale, la valle del Cacciatore era occupata da un ghiacciaio, di cui ancora esiste una parte della morena terminale da esso abbandonata durante il suo ritiro.

« Nei due schizzi qui annessi ho cercato di riprodurre, sugli indizi rimasti, il corso di questo antico ghiacciaio. Durante l'epoca glaciale le cime del monte Papa e del Sirino dovevano essere coperte di nevi permanenti, che, ammassandosi nel circo da esse compreso, andavano poi ad alimentare il ghiacciaio. Se questo mantello di neve era molto esteso, s'incassava, senza alcuna interruzione, direttamente nella valle e dava quindi origine ad un ghiacciaio senza diramazioni. Se invece queste nevi erano piuttosto limitate alle parti più alte, i due speroni, che partono dalla cima del monte Papa e dalla cresta che congiunge questo al Sirino, dovevano sporgere fuori del bianco mantello e dare così origine a tre bracci minori, che, riunendosi nel fondo della valle, costituivano il ghiacciaio principale. Questo, in tal caso,

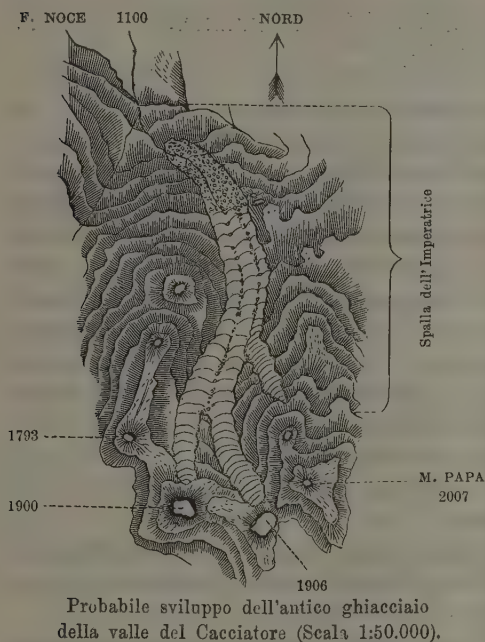
(1) Charles Lyell, *Principes de Géologie*, trad. p. Gineston, p. 494, Paris 1873.

(2) A. Stoppani, *Corso di Geologia*, vol. II, pag. 616.

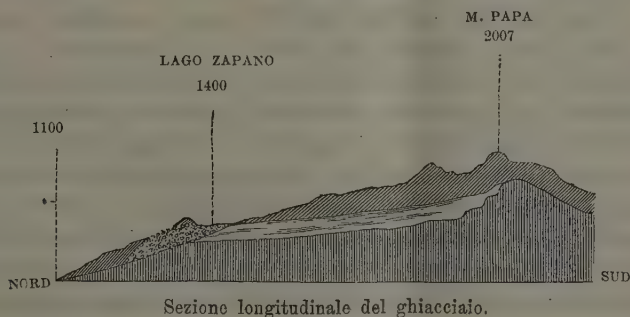
(3) Ch. Lyell, *The student's elements of Geology*, p. 144.



aveva un apparato morenico completo, formato dalle due morene laterali e da due mediane, le quali tutte portavano il loro contributo alla morena terminale, deposta dal ghiacciaio a circa tre chilometri dalla sua origine.



di scolo, non potendo così più fluire verso la valle, si debbono raccogliere in quel ristretto imbuto e formano quello stagno che è conosciuto col nome di lago Zapáno.



“ Quando il tempo e le occupazioni me lo permetteranno, mi propongo di ritornare in quella interessante regione, per esaminare più minutamente la valle del Cacciatore ed osservare se anche nelle valli vicine esistano tracce di antichi fenomeni glaciali ”.

“ Come fenomeno annesso alla deposizione della morena terminale, debbo menzionare la formazione del lago Zapáno. È questo un piccolo stagno, d'una cinquantina di metri di diametro, considerevolmente profondo, che si trova sulla Spalla dell'Imperatrice a circa 1400 metri di altezza. Nel punto da esso occupato una piccola elevazione calcarea limita a nord un seno, che, chiuso ad est e a sud dalle falde inclinate del monte, sarebbe rimasto aperto ad ovest verso la valle se la morena del ghiacciaio, addossandosi sulla sponda destra di essa, non avesse precluso quell'unica uscita. Le acque piovane e

Chimica Biologica. — *Sulla localizzazione microchimica del fosforo nei tessuti* (¹). Nota dei dottori LEON LILIENFELD e ACHILLE MONTI, presentata dal Socio GOLGI.

« Passiamo ora a riferire i risultati delle nostre prove.

« I. CELLULE IN GENERALE. — Noi abbiamo sottoposto alla nostra reazione *bottoni ed ovari di gigli e teste di asparagi* nell'intento di studiare le grosse cellule contenute in tali tessuti. Dappertutto si ebbe una intensa colorazione bruna del nucleo ed una colorazione gialla dell'otricello primordiale.

« Parve a noi dapprima che anche i contorni delle cellule fossero colorati; ma poi nelle sezioni un po' macerate, dalle quali facilmente si isolavano cellule col sacco primordiale contratto, potemmo accertare che la membrana cellulare era assolutamente scolorata. Ciò concorda colle osservazioni macrochimiche, le quali già da un pezzo hanno dimostrato essere la cellulosa priva di fosforo. Abbiamo inoltre veduto che non si colorano i granuli di amido, mentre i citomicrosomi prendono una tinta giallo-pallida.

« Nel nucleo si colorano molto intensamente i cariomicrosomi, vale e dire le sezioni ottiche del cariomitoma.

« Negli *ovari di gigli fecondati* trovammo degli embrioni: questi si colorarono molto più intensamente di ogni altro elemento: si mostrarono quindi ricchi di fosforo.

« Di grande importanza è senza dubbio la questione della distribuzione del fosforo durante i fenomeni di riproduzione delle cellule. Nei giovani embrioni di giglio noi trovammo molte *mitosi*, che ci fornirono dei preparati abbastanza istruttivi.

« La nostra reazione, applicata ai detti embrioni, ha colorato assai bene il cariomitoma, mentre rimasero assai pallidi il carioenchilema e il protoplasma cellulare. Noi potemmo così riconoscere belle forme di gomitolo, di di mezza botte, di amfiastro ecc., nei quali i cromosomi erano ben colorati. Ciò dimostra che negli embrioni di giglio, durante la riproduzione delle cellule, il fosforo suscettibile di reagire è legato specialmente al cariomitoma.

« Qui si potrebbe ancora sollevare l'obiezione che le mitosi si colorano così bene solo perchè esse, come è noto, hanno una grande affinità per le sostanze coloranti. Ma non tutti gli elementi in mitosi si comportano di fronte al nostro metodo come gli embrioni di giglio. Ben diversamente si comportano per esempio le cellule del testicolo di salamandra. Noi abbiamo sottoposto al nostro metodo dei frammenti di *testicolo maturo*, nei quali coi me-

(¹) Nella Nota precedente (v. pag. 310) noi abbiamo descritto un nuovo metodo microchimico che vale a dimostrare la distribuzione del fosforo nei tessuti.

todi ordinari si potevano riscontrare moltissime mitosi. Ma dopo il trattamento col molibdato ed il pirogallolo, le intere cellule testicolari diventavano bruno-nere, per modo che non era più possibile riconoscere una differenza tra nucleo e protoplasma. Noi dobbiamo quindi credere che le cellule testicolari sieno molto ricche di fosforo e che questo sia diffuso anche nel protoplasma. Il contegno di queste cellule testicolari in confronto cogli embrioni di giglio sembra ben dimostrare che la nostra reazione non è da considerarsi come una colorazione ordinaria, ma bensì come un processo chimico.

« È noto che in molte cellule vegetali si contengono dei cristalli. Noi abbiamo avuto l'occasione di osservare i *cristalloidi isolati dalla Bertholletia excelsa*: abbiamo fissato i detti finissimi cristalli su un coprogetti per mezzo di colla di pesce, e poi sottoponemmo tale coprogetti al nostro metodo. I piccoli cristalli dettero la reazione, mentre la colla di pesce rimase perfettamente incolore.

« Ora è noto che i cristalloidi dei frutti di *Bertholletia* contengono del fosforo, mentre la gelatina ne è priva.

« Ci parve interessante di osservare detti cristalli in posto nelle *sezioni delle noci di Bertholletia*.

« Le sezioni eseguite a mano, incollate sul coprogetti colla gelatina (per non perdere i cristalli nel corso delle operazioni) furono sottoposte al solito trattamento. Anche qui si colorarono assai bene i cristalloidi, ma accanto ad essi si tinsero i nuclei delle cellule e gli otricelli primordiali.

« Tutte queste parti quindi debbono contenere fosforo, mentre le membrane cellulari, che rimasero incolore, ne sembrano affatto prive.

« Le sezioni di *midollo di sambuco* sottoposte al medesimo metodo rimasero affatto incolore.

« I *bacteri* (bacillo del fieno, delle patate, sarcina dell'aria ecc.) si colorano debolmente in bruno: essi quindi debbono contenere fosforo.

« Tra i tessuti animali noi abbiamo osservato i seguenti:

« **EPITELII.** — Nelle *cellule epiteliali della pelle di rana e di salamandra* abbiamo ottenuto una colorazione bruna del nucleo, mentre il protoplasma rimase quasi incolore. Però nelle cellule degli strati profondi ed in quelle delle ghiandole cutanee si è colorato anche il protoplasma.

« I fili e gli strati di *mucina*, che non mancavano in tali preparati, rimasero affatto incolori, e ciò si accorda assai bene colla chimica macroscopica che dimostra la mucina essere priva di fosforo.

« Le cellule piatte superficiali dell'*epitelio della lingua* umana presentarono colorati solo il nucleo: altre grosse *cellule epiteliali del testicolo di salamandra* mostrarono un nucleo molto scuro e perciò molto ricco di fosforo, mentre il citoplasma appariva giallo: anch'esso quindi, quantunque in minor grado, conteneva fosforo.

« Fra gli animali inferiori osservammo dalle *idre*, dove potemmo studiare la distribuzione del fosforo nelle cellule dell'ectoderma specialmente dei tentacoli.

« Quivi gli elementi ci apparvero abbastanza ricchi di fosforo: i contorni delle cellule si riconoscono bene: i nuclei sono più colorati del citoplasma. I nematocisti sono scaricati: i flagelli sono incolori.

« Negli *epiteli renali* del coniglio il citoplasma si colora meglio del nucleo: ciò sta forse in rapporto coll'acido fosforico che si elimina colle urine.

« Una particolare attenzione da parte nostra meritano le *ghiandole salivari*. Kossel ci aveva più volte manifestato l'idea che le semilune di Giannuzzi dovessero essere particolarmente ricche di nucleina. Nelle sezioni di sottolinguale e di sottomascellare di cane noi ottenemmo col nostro metodo una intensa colorazione bruna delle semilune di Giannuzzi, mentre gli altri elementi rimasero affatto incolori.

« SPERMATOZOI. — Noi studiammo lo sperma di maiale, di cane e di rana. Se gli spermatozoi freschi di maiale o di cane venivano sottoposti solo per brevissimo tempo all'azione del molibdato, allora ottenevamo solo una debolissima reazione. Se peraltro si prolunga l'immersione in molibdato, la reazione diventa più evidente.

« Ciò si spiega facilmente quando si considera che nello sperma di alcuni animali, il fosforo si trova molto stabilmente combinato nella nucleina. La reazione avviene solo dopo che l'acido nitrico ha in parte separato l'acido fosforico dalla nucleina. Tale concetto è confermato dal fatto che la reazione può essere facilitata dal carbonato di soda o dall'acqua di barite che appunto sdoppiano la nucleina.

« Gli spermatozoi di rana danno la reazione molto più presto, quantunque non più intensa; il fosforo deve trovarsi qui in una combinazione più debole.

« Negli spermatozoi di rana la colorazione è specialmente localizzata alla testa. Nel maiale sono ben colorate la testa e la porzione intermedia, più pallida sembra la coda. Nel cane la colorazione è massima alla parte posteriore della testa.

« SANGUE. — Abbiamo applicato la nostra reazione al sangue di uomo e di rana. I preparati essiccati secondo Ehrlich non si mostrarono adatti alla nostra reazione: sembra che l'essiccamento ed il calore modifichino talune condizioni fisiche e chimiche del sangue, rendendo impossibile la reazione.

« Noi ci siamo attenuti ad altro metodo: abbiamo cioè disteso il sangue in sottile strato su un coprogetti e poi, prima che essiccasce, lo immergemmo nel molibdato.

« Questo come sempre si mostrò un buon fissatore.

« Nel sangue di rana si colorarono assai bene i globuli rossi, ed i nuclei di questi apparvero più oscuri del protoplasma.



« Nel sangue umano i globuli rossi si colorano intensamente in giallo bruno, e ciò sta in perfetto accordo col loro contenuto di protagone e di lecitina.

« Nei leucociti il nucleo si colora in bruno: però anche il protoplasma sembra contenere fosforo in quanto che si colora debolmente in giallo. Risultati analoghi ci diede il pus.

« Interessanti sono i dati relativi alle piastrine. Queste si colorano in bruno scuro: appaiono quindi ricche di fosforo. Tale reperto conferma le osservazioni di uno di noi, secondo le quali le piastrine contengono nucleina. Nei preparati di sangue coagulato la fibrina non si colora quasi affatto, mentre le piastrine ed i nuclei dei leucociti si tingono molto intensamente.

« **TESSUTI CONNETTIVI.** — Noi abbiamo osservato del *tessuto connettivo* lasso tolto dalla lingua della rana: la sostanza fondamentale ne apparve incolore, mentre erano ben colorati i nuclei delle cellule connettive. Nel connettivo compatto dei tendini della rana e della melolonta ci parve pure che la sostanza fondamentale non contenesse fosforo.

« Noi sottoponemmo alla reazione le *cartilagini* ialine di salamandra e di rana. La sostanza fondamentale rimase incolore mentre si coloravano le cellule e specialmente i nuclei. Notammo dei nuclei più e degli altri meno colorati. I piccoli nuclei omogenei apparivano più oscuri, i grandi nuclei granulari presentavano colorati solo i microsomi. Non è impossibile che tale differenza sia da riferirsi a diversi stati di sviluppo.

« Le cartilagini artificialmente impregnate con acido ortofosforico ci dettero fenomeni analoghi a quelli presentati dalle ossa: abbondanti precipitati e colorazione sporca nerastra.

« Nelle cartilagini impregnate di acido nucleinico si colorò diffusamente anche la sostanza fondamentale.

« Per studiare le *ossa* portammo dei pezzi freschi, tolti dalla carena del passero o dal cranio di topo, nel molibdato. Tosto ebbe luogo una grande effervescenza in quanto che l'acido nitrico della soluzione decompose i carbonati delle ossa. Nello stesso tempo si formò un abbondantissimo precipitato giallo di acido fosfomolibdico, che accennava chiaramente alla presenza dell'acido fosforico libero. Quando i sali calcarei furono interamente sciolti, noi pensammo che l'acido fosforico fosse stato sottratto all'osso. Ma non era così: i pezzi lavati portati in pirogallolo annerirono ancora. Tali preparati però non erano osservabili al microscopio: i precipitati e le bolle gassose li rendevano inservibili.

« **CELLULE NERVOSE.** — Cervelli di topo o di coniglio vennero dapprima induriti nell'acido nitrico al 5-10 %. Le sezioni poscia eseguite, trattate col nostro metodo, ne dimostrarono già ad occhio nudo che la corteccia si colora ancora più intensamente che non il midollo. Però è molto evidente anche la



colorazione di questo. Nella corteccia non era facile orientarsi perchè la colorazione appariva diffusa; tuttavia noi abbiamo potuto riconoscere che in molte cellule di natura certamente nervosa, il protoplasma era più intensamente colorato del nucleo. In molti casi i nuclei non erano riconoscibili. Però nelle stesse sezioni abbiamo potuto veder dei nuclei ben colorati; forse questi erano da riferirsi alla nevroglia.

“ MUSCOLI. — Noi studiammo il tessuto muscolare striato della melolonta, della rana e del coniglio. I risultati furono molto caratteristici e dettero una novella prova del valore della nostra reazione.

“ I muscoli, come è noto, contengono molto acido fosforico, probabilmente sotto la forma di fosfato di potassa. Noi ci attendevamo quindi dai muscoli una subitanea ed intensa reazione, come precisamente è avvenuto.

“ Dopo due minuti di immersione in molibdato, i muscoli ben lavati e passati in pirogallolo assumono una colorazione bruno-nera così intensa che non permette più di riconoscere alcun particolare di struttura.

“ Nei preparati più pallidi o in quelli a lungo conservati in liquido di Farrant, la colorazione appare più specialmente circoscritta alle strie oscure: perciò noi siamo inclinati a credere, che le strie oscure sieno più ricche di fosforo.

“ Per concludere vogliamo accennare ad un'idea che i nostri risultati suscitavano in noi. Abbiamo veduto che i nuclei delle giovani cellule capaci di sviluppo sono sempre ricchi di fosforo, mentre che le cellule, nelle quali il potere riproduttivo ha fatto posto ad una funzione specifica, hanno nuclei assai poveri di fosforo. Come esempio citeremo le cellule nervose, che perdettero il loro potere di riproduzione per assumere funzioni psichiche. I nuovi lavori in questo campo dimostrarono sperimentalmente che le cellule nervose dei mammiferi adulti non si possono più riprodurre, e perciò è facile pensare che il contenuto di fosforo nel nucleo sia il costante compagno del potere riproduttivo. Questa idea corrisponde alle osservazioni di Kossel <sup>(1)</sup>, sulla quantità di nucleina contenuta nei tessuti embrionali in confronto coi tessuti animali adulti; trova anche una conferma in un lavoro di Szymkiewicz <sup>(2)</sup> sul contenuto fosforico nelle cellule epatiche: secondo questo autore le cellule epatiche sono ricchissime di fosforo nel periodo fetale, ma dopo la nascita il fosforo contenuto discende al 17 % e collo sviluppo ulteriore diminuisce ancora. Senza dubbio trattasi qui del fosforo della nucleina.

“ Porgiamo infine un caldo ringraziamento al prof. A. Kossel per l' vivo interesse che prese al corso delle nostre osservazioni ”.

P. B.

<sup>(1)</sup> A. Kossel, *Zur Chemie des Zellkerns*. Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. VII, Heft 1.

<sup>(2)</sup> F. St. Szymkiewicz, *Ueber den Schwefel und Phosphorgehalt der Leberzellen des Rindes in den verschiedenen Lebensaltern*. Inaug. Diss. Dorpat, 1891.

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

---

*Seduta del 4 dicembre 1892.*

F. BRIOSCHI Presidente

---

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Chimica generale.** — *Sopra una nuova serie di combinazioni basiche del platino.* Nota del Socio ALFONSO COSSA.

« Nello scorso anno <sup>(1)</sup> comunicai a questa Accademia un cenno preventivo di ricerche dirette a ottenere combinazioni di basi platiniche contenenti i cloruri di platososemipiridina e di platososemietilammina, e per conseguenza omologhe al nuovo isomero del sale verde del Magnus da me ottenuto e descritto in un precedente lavoro <sup>(2)</sup>.

« Le ricerche a cui si accennava nella mia comunicazione dello scorso anno, sono ultimate e formano l'argomento di una Nota piuttosto estesa, recentemente presentata all'Accademia delle scienze di Torino, e di cui mi onoro di offrire un esemplare all'Accademia dei Lincei.

« Con questo nuovo lavoro ho dimostrato che si possono *realmente* ottenere le nove combinazioni prevedute dalla Teoria quando si sostituiscono nel nuovo isomero del sale verde del Magnus ai due gruppi  $(\text{NH}_3)$  e  $(\text{NH}_3)_4$ , i gruppi corrispondenti di piridina e di etilammina.

« Confido che questo mio lavoro potrà richiamare la benevola attenzione dei chimici, non già per il solo fatto che in esso sono descritte delle com-

(1) Rend. d. R. Acc. dei Lincei. Vol. VII, serie 4<sup>a</sup>, 1891.

(2) Mem. della R. Acc. delle Sc. di Torino, serie 2<sup>a</sup>, t. XLI.

binazioni nuove, ma specialmente perchè da queste mie ricerche emergono due conseguenze che mi sembrano importanti.

« 1.<sup>a</sup> Le ricerche istituite colla piridina e colla etilammina confermano in un modo indiretto ma sicuro, che il cloruro platinoso è suscettibile di unirsi anche *ad una sola* molecola di una base.

« 2.<sup>a</sup> La proprietà che ho riscontrato per la prima volta nel cloroplatinato di platosodiammina di trasformarsi per una reazione intermolecolare nel cloroplatinato della base platinica corrispondente, è comune ai cloroplatinati delle basi platosopiridiniche ed etilamininiche, e perciò essa acquista il carattere di una reazione generale ».

Chimica. — *A proposito di un recente libro sulla stereochimica.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

« Il signor Besrjedka ha recentemente pubblicato ad Odessa un *Saggio storico sullo sviluppo della stereochimica*, nel quale a p. 3 citando un mio lavoro così dice: « Paternò lavorando sul pentacloroetano provò che la sostanza  $C_2HCl_5$ , preparata in tre modi diversi, ha la medesima struttura: « da questo fatto (nel 1869) egli dedusse, e ciò, si comprende, *del tutto erroneamente*, di aver da fare con un caso d'isomeria più delicato nello « spazio, ma egli aveva fra le mani unico composto. Però questa conclusione « *erronea* lo condusse a considerazioni straordinariamente interessanti per la « loro arditezza e novità. Senza entrare nell'esame minuto del ragionamento « del Paternò, ci limitiamo ad osservare che qui per la prima volta troviamo « nettamente espressa l'ipotesi sulla configurazione tetraedrica della molecola, « la quale dopo soli cinque anni servì di base alla teoria di Van't Hoff e « Le Bel ».

« Ora, pur ringraziando il signor Besrjedka del ricordo molto lusinghiero che fa del mio modesto lavoro, mi preme di osservare che l'errore che egli mi attribuisce non è punto vero, ed evidentemente proviene da una lettura incompleta o inesatta della mia Memoria, pubblicata nel 1869 nel *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche* di Palermo. Ecco invero quello ch'io dissi, dopo aver sostenuto che *non esistevano* isomeri della formola  $C_2HCl_5$ : « Questo risultato non è privo di una certa importanza. Infatti uno dei principi « fondamentali della teoria della costituzione dei composti organici, basata « sull'atomicità degli elementi ed in particolar modo sulla nozione della tetra- « tomicità del carbonio, è quello che le quattro valenze dell'atomo del car- « bonio hanno funzioni chimiche identiche, cosicchè non è possibile che l'esi- « stenza di un solo cloruro di metile, di un solo alcool metilico ecc. ecc. « Ora l'esistenza di isomeri per composti della formola  $C_2HCl_5$  non può « spiegarsi senza rinunciare all'idea della equivalenza delle quattro affinità

« dell'atomo del carbonio. E questo era il solo esempio finora conosciuto che  
« si opponesse a tale idea generalmente adottata; giacchè *tre isomeri*  $C_2H_4Br_2$ .  
« posto che realmente esistono, *si spiegano facilmente*, senza bisogno di am-  
« mettere una differenza fra le quattro affinità dell'atomo del carbonio come  
« crede Butlerow, quando si suppongono le quattro valenze dell'atomo del  
« carbonio disposte nel senso dei quattro angoli del tetraedro regolare; allora  
« la prima modificazione avrebbe i due atomi di bromo (o altro gruppo mo-  
« novalente qualsiasi) connessi allo stesso atomo di carbonio; mentre nelle  
« due altre modificazioni ciascuno dei due atomi di bromo sarebbe legato  
« con un atomo di carbonio diverso, con la differenza che in uno dei casi i  
« due atomi di bromo sarebbero disposti simmetricamente, nell'altro no ».  
È dunque più che evidente che le mie considerazioni non furono fondate sulla  
possibilità dell'esistenza di più isomeri  $C_2HX_5$ , il che sarebbe stato erroneo,  
ma sulla possibilità dell'esistenza di tre isomeri  $C_2H_4X_2$  ».

**Mineralogia.** — *Sui minerali del granito di Alzo.* Nota del  
Socio GIOVANNI STRÜVER.

« Fin dal 1870 mi era noto che nel granito di Alzo sul lago d'Orta si  
trovano delle geodi tappezzate di minerali cristallizzati simili a quelli che  
nel granito di Baveno si conoscono dal secolo scorso. In una breve visita  
fatta allora ad Alzo dal compianto Gastaldi e da me, ebbero alcuni pochi  
esemplari di ortoclasio, quarzo ecc., che furono depositati nel Museo mine-  
ralogico del Valentino a Torino. Solo nell'estate testè decorsa mi fu dato  
di ritornare ad Alzo e visitare di nuovo quelle cave che nel frattempo  
hanno preso un notevole sviluppo. Mercè la gentilezza soprattutto dei signori  
Fratelli Simonetti di Novara, proprietari di cave di granito bianco ad Alzo,  
potei avere, tanto sul posto, quanto poscia qui a Roma, una quarantina circa  
di campioni, il cui studio mi dette i risultati che seguono. Colgo questa oc-  
casione di esprimere anche pubblicamente le mie più sentite grazie ai signori  
Simonetti.

« Si sa, dai lavori del Gerlach e di altri, che dalla Bassa Valsesia si  
estende ad oriente sino alla sponda occidentale del lago di Orta, nelle vici-  
nanze di Pella e di Alzo, un ammasso enorme di granito. In questo ultimo  
luogo, come al Monteorfano tra il lago di Mergozzo e la Toce, il granito è  
di tinta generale bianca e si compone essenzialmente di quarzo bigio vitreo,  
ortoclasio e plagioclasio bianchi opachi, e di laminette bruno-nerastre di mica-  
biotite. Pur troppo sovente sono disseminate nella roccia piccole masserelle  
di pirrotite, dalla cui facile e rapida decomposizione risulta la limonite che  
macchia in tinte ocracee la pietra, inconvenienti, del resto, comune ad altri

simili graniti bianchi della stessa regione, come p. e., di Monteorfano, e di Roccapietra in Valsesia.

« Il mineralista che si trova di contro quelle bianche, abbaglianti pareti del granito di Alzo, dispera quasi di trovare in esso delle geodi, tanto è uniforme la struttura della roccia, con grande vantaggio degli scavatori. Pure non mancano, in qualchê parte delle cave, quelle geodi e quei nidi che resero celebrato fra i mineralogi il granito rosso di Baveno. Non avendo trovato, per quante ricerche ne facessi, alcuna pubblicazione relativa ai minerali di Alzo, credo di far opera grata ai mineralisti, dando un breve elenco delle specie da me osservate sopra i relativamente pochi campioni che ho sott'occhio, tanto più che vi ha fra esse qualcuna da me, or sono più di venti anni, descritta a Baveno e, a quanto sembra, ivi non più incontrata da altri.

« Vengo senz'altro alla enumerazione delle specie.

« 1. Il *quarzo* delle geodi ora è incolore e trasparente, ora grigiastro o biancastro tralucido, ora trasparente e affumicato con tinte anche cariche da rassomigliare al quarzo affumicato del Gottardo e del Tirolo (Zillertal). Oltre alle solite forme del prisma  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$  e dei due romboedri  $\{100\}$   $\{22\bar{1}\}$  vi sono quasi sempre visibili le faccie rombe  $\{41\bar{2}\}$  ora striate da destra a sinistra, ora da sinistra a destra, e assai sovente anche faccie trapezoidali, tanto superiori quanto inferiori alle faccie rombe, tanto a destra quanto a sinistra di esse. Qua e là si osservano ancora romboedri assai acuti diretti e inversi. Mentre le faccie del prisma, dei romboedri e della piramide trigonale  $\{41\bar{2}\}$  sono per lo più lucenti, quelle degli emisclenoedri sono ruvide e appannate in modo da non ammettere esatte misure. Quasi tutti i cristalli sono gemelli a penetrazione, ad asse  $[111]$ , come di leggeri si scorge dalla presenza di faccie rombe e trapezoidali sovra spigoli contigui del prisma e dalle linee irregolari che corrono sovra le faccie dei romboedri separando parti di disuguale aspetto fisico. Tutte poi le modalità di detta legge di geminazione sono rappresentate: vi ha dei gemelli composti di due individui destrorsi, altri che constano di due individui sinistrorsi, e altri ancora in cui un cristallo destrorso è riunito ad un cristallo sinistroso, nel qual caso una medesima faccia romba è accompagnata, a sinistra e a destra, da faccie trapezoidali appartenenti alla medesima forma oloedrica. Frequenti sono associazioni parallele di più cristalli o piuttosto gemelli, e non meno sovente si osservano esemplari in cui è evidente una interruzione nella cristallizzazione del quarzo. Di fatti, individui preesistenti furono coperti da numerosi cristallini di un minerale micaceo e poscia, in posizione parallela, da altra sostanza quarzosa. Le dimensioni dei cristalli variano entro limiti assai larghi; vi sono di quelli minutissimi di appena un millimetro di lunghezza, sino a cristalli, non rari, della lunghezza di un decimetro e più, e del diametro di 4-5 e più centimetri.



« 2. Come a Baveno, così anche ad Alzo si trova la *ialite* mammellonare e incolore che riveste qua e là altri minerali delle geodi.

« 3. L'*ortoclasio* è bianco opaco, come quello del granito di Montorfano, e evidentemente già alquanto alterato. Vi si osservano le solite forme  $\{110\}$   $\{130\}$   $\{010\}$   $\{001\}$   $\{10\bar{1}\}$   $\{20\bar{1}\}$   $\{11\bar{1}\}$  et allora anche la pinacoide  $\{100\}$ , relativamente rara altresì a Baveno. Oltre a cristalli semplici, non comuni, si trovano ad Alzo numerosi gemelli con asse di geminazione normale a (021) (legge di Baveno), assai meno sovente con asse normale a (001) (legge di Manebach), e con asse  $[111]$  (legge di Karlsbad). Fra i geminati secondo la legge di Baveno ve ne ha di quelli formati di due individui soli, altri di tre. Non mi fu dato di scorgere alcuno, fra questi geminati secondo la legge di Baveno, terminato alle due estremità della zona  $[100]$ , mentre, altra volta, fra i gemelli provenienti dal granito di Baveno, ne potei mettere assieme almeno una dozzina per la collezione del Valentino a Torino.

« 4. Il *plagioclasio* è assai meno abbondante dell'*ortoclasio* nelle geodi. Esso forma delle associazioni parallele di piccoli geminati secondo la solita legge dell'albite, è bianco opaco come l'*ortoclasio*, ma evidentemente assai meno alterato, ossia più fresco di questo, poichè conserva ancora un residuo di splendore vitreo. Misure o analisi chimiche non si poterono fare, ma se fosse permesso di giudicare dall'analogia col granito di Baveno, si direbbe trattarsi di albite. Però sui miei campioni manca quella regolare sovrapposizione dell'albite all'*ortoclasio*, da tanto tempo nota a Baveno; non se ne vede la benchè menoma traccia sulle pareti delle fratture del granito, mentre ciò è frequente nel granito rosso di Baveno, nè si riesce a riconoscere con certezza l'albite in quella sottilissima patina lucente che si osserva qua e là sulle faccie della zona  $[001]$  nei cristalli di *ortoclasio*. Con tutto ciò, mi sembra assai probabile che col tempo si troverà anche ad Alzo l'accennato fenomeno, comune a tanti graniti.

« 5. Astrazione fatta dalla *biotite* che sembra trovarsi solo nella massa del granito, si osservano nelle geodi minuti cristallini di una mica giallognola o verdognola a grande angolo degli assi ottici; ma sinora, per la scarsità di materia, non riuscì a determinarne la specie.

« 6. La *clorite* di color verde-nerastro, poco abbondante, s'incontra in laminette irregolarmente contornate e in minutissimi cristallini.

« 7. L'*assinite*, da me trovata a Baveno e descritta sin dalla fine del 1867 <sup>(1)</sup>, si trova altresì nel granito di Alzo, nè vi sembra rara, poichè sui pochi miei campioni si vedono parecchi di quei piccoli aggruppamenti di cristallini a foggia di rosetta e di color bruno-garofano chiaro che menziona anche lo Streng <sup>(2)</sup> nel granito di Baveno. Non trovai però cristalli misurabili.

« 8. La *fluorite* sembra piuttosto comune. È vero che sopra i campioni

(1) Atti. R. Acc. d. sc. di Torino. Adunanza 29 dic. 1867.

(2) N. Jahrbuch f. Min. 1887. Bd. I, p. 100.

che vennero in mio possesso non si osservano che qua e là delle piccole mas-serelle di fluorite verdognola senza regolare forma, e, sopra uno di essi, pic-coli cubi in parte gemelli a penetrazione con asse [111] quasi incolori; ma vidi ad Alzo stesso parecchi pezzi di sfaldatura di notevoli dimensioni, quasi incolori o di leggiera tinta verdognola.

« 9. L'*apatite* del granito bianco di Baveno fu da me descritta nel 1871 <sup>(1)</sup> ma pare quasi che quell'esemplare allora da me trovato fra le tante migliaia di campioni minerali di Baveno che passarono in quei tempi per le mie mani, sia rimasto sino ad ora unico, almeno lo Streng <sup>(2)</sup> dice di non essere riu-scito a trovare l'*apatite* fra i suoi campioni, e il Molinari <sup>(3)</sup> si limita a ci-tarla fra i minerali da me trovati a Baveno. Ora fra i miei campioni di Alzo ne trovai già tre con della *apatite*. In uno di essi si vedono sopra un bel gemello di ortoclasio (legge di Baveno) due cristallini, separati l'uno dall'altro, di circa un millimetro di diametro, incolori, splendidissimi, in mezzo alla patina di minerale micaceo e di laumontite decomposta che ricuopre in parte il feldspato. Ne stacciai uno per sottoporlo a misure goniometriche, le quali dettero il seguente risultato.

*Combinazione — forma fondamentale del Miller.*

Miller {111} {10 $\bar{1}$ } {2 $\bar{1}\bar{1}$ } {321} {210} {31 $\bar{1}$ } {100,22 $\bar{1}$ } {50 $\bar{2}$ ,42 $\bar{3}$ }  
Bravais {0001} {11 $\bar{2}$ 0} {10 $\bar{1}$ 0} {11 $\bar{2}$ 6} {11 $\bar{2}$ 3} {2243} {10 $\bar{1}$ 1} {5273}

*Forma fondamentale del Naumann.*

Miller {111} {2 $\bar{1}\bar{1}$ } {10 $\bar{1}$ } {110,411} {100,22 $\bar{1}$ } {11 $\bar{1}$ ,5 $\bar{1}\bar{1}$ } {41 $\bar{2}$ } {8 $\bar{1}$ 4,21 $\bar{2}$ }  
Bravais {0001} {10 $\bar{1}$ 0} {11 $\bar{2}$ 0} {10 $\bar{1}$ 2} {10 $\bar{1}$ 1} {20 $\bar{2}$ 1} {11 $\bar{2}$ 1} {3141}

« La forma {50 $\bar{2}$ ,42 $\bar{3}$ } è, come al solito, emiedrica, cioè sviluppata come piramide esagonale di terzo ordine, le faccie di {2 $\bar{1}\bar{1}$ } sono strettissime, ap-pena visibili ad occhio nudo.

« Ecco gli angoli misurati cui pongo di fronte i valori rispettivi dati dal Kokscharow <sup>(4)</sup> per l'*apatite* di Ehrenfriedersdorf in Sassonia e delle cave di smeraldo negli Urali, i quali valori sussistono, secondo lo stesso osservatore, anche per i cristalli così detti del Gottardo.

|                                 | mis.      | calc.   |                                 | mis.        | calc.   |
|---------------------------------|-----------|---------|---------------------------------|-------------|---------|
| (111) (321)                     | = 22° 59' | 22° 59' | (10 $\bar{1}$ ) (50 $\bar{2}$ ) | = 22° 35'.5 | 22° 41' |
| (321) (210)                     | = 17° 13' | 17° 19' | (50 $\bar{2}$ ) (100)           | = 21° 43'   | 21° 36' |
| (210) (31 $\bar{1}$ )           | = 19° 20' | 19° 11' |                                 | 44° 18'.5   | 44° 17' |
| (31 $\bar{1}$ ) (10 $\bar{1}$ ) | = 30° 27' | 30° 31' |                                 |             |         |
|                                 | 89° 59'   | 90°     |                                 |             |         |

(1) Atti R. Acc. d. scienze di Torino, vol. VI. Adunanza 16 aprile 1871.

(2) N. Jahrbuch f. Min. 1887. Bd. I, p. 99-101.

(3) Atti Soc. Ital. di sc. nat. vol. XXVIII. Milano, 1885.

(4) Mat. zur Min. Russlands. Bd. II, pag. 73-76. 1857.

« Per le due forme  $\{100, 22\bar{1}\}$  e  $\{50\bar{2}, 42\bar{3}\}$  si verificarono anche le zone  $[10\bar{1}, 50\bar{2}, 100, 201]$ ,  $[31\bar{1}, 100, 3\bar{1}1]$  e analoghe. Le faccie di  $\{210\}$  riflettono assai meno bene la luce delle altre, a motivo di una finissima striatura orizzontale.

« Un secondo campione mostra un aggruppamento di una decina di cristallini del diametro di circa due millimetri, impiantato sopra il feldspato accompagnato da quarzo affumicato, in mezzo alla solita incrostazione di mica e laumontite. I cristalli sono di leggera tinta rosea e rivelano la stessa combinazione di sopra, solo che in qualcuno di essi la base è così poco sviluppata, che la terminazione del cristallo è formata principalmente dalla piramide  $\{321\}$ . Nel terzo campione si vede un solo cristallo biancastro, della medesima combinazione, ma colla base largamente sviluppata, impiantato sopra un gruppo di feldspato e quarzo affumicato, accompagnato da mica, laumontite, e calcite.

« 10. Di minerali del gruppo delle zeoliti trovai soltanto la *laumontite* in cristalli sino a due centimetri di lunghezza e 4-5 millimetri di diametro trasversale, e della abituale forma  $\{110\}$   $\{102\}$  (cf. Phillips-Miller). Il minerale, già interamente imbianchito, opaco, e fragile in modo da cadere in polvere al semplice contatto delle dita, è assai abbondante; esso ricuopre, colla mica, soprattutto i cristalli di ortoclasio, e serve altresì, unitamente alla calcite, a cementare una accumulazione di grossi cristalli di feldspato e di quarzo affumicato, staccati dalle pareti delle geodi e caduti sul fondo di esse, ad analogia di ciò che si osserva nei giganteschi campioni di granito elbano della collezione Foresi, conservati nel Museo mineralogico di Firenze.

« 11. La *calcite* è assai abbondante. Non si osservano cristalli distinti; solo in alcuni campioni scorgonsi larghe tavole a contorni irregolari, ma colla base lucentissima, bianca, a striatura trigonale parallela alle intersezioni di  $\{111\}$  colle faccie più vicine del romboedro di sfaldatura. Altre volte sovrastali lamelle sono impiantati in posizione parallela dei romboedri imperfetti di color grigio-giallognolo, a superficie come corrosa, o come impedita di svilupparsi, dalla resistenza di altre sostanze, colle quali la calcite venne a contatto durante la cristallizzazione. Talora la calcite è in croste mammellonari da confondersi a prima vista colla ialite; altre volte si presenta in minuti cristalli imperfetti floriformi che in piccolo imitano i noti campioni delle miniere di Příbram; in qualche caso poi essa si presenta in minute forme stallattitiche di color verde da rassomigliare a certi campioni di prehnite.

« 12-15. Di particolare interesse parrebbe la presenza di solfuri e solfarseniuri nel granito di Alzo. Già da molti anni segnalai nel granito bianco di Monteorfano la pirrotite, la pirite e l'arsenopirite, da poco nei graniti della Bassa Valsesia la pirrotite e la pirite; posso ora aggiungere la calcopirite nel granito rosso di Baveno trovata, due anni fa, in una nuova visita fatta a quelle cave, e tutti e quattro i minerali sopra menzionati nel granito di

Alzo. Ho già sopra fatto menzione della *pirrotite* non di rado disseminata nella massa della roccia; ma oltre a questa specie, trovai le tre altre in un nucleo sferoidale di mezzo decimetro, favoritomi dal sig. Simonetti. Aderiscono ancora al nucleo i minerali costituenti la roccia, a dimostrare ch'esso formò realmente un nido nel granito. Il nucleo si compone essenzialmente di *arsenopirite* in massa, cui va frammista poca *calcopirite*, ma nelle piccole geodette di esso si osservano, da una parte cristalli {110} {101} di arsenopirite, dall'altra cristalli {100} {111} di *pirite*.

« Da ciò che precede risulta ad evidenza l'analogia massima fra i graniti bianchi di Alzo, Baveno e Monteorfano; ed essendo il granito bianco di Baveno una immediata continuazione di quello rosso di Baveno, viene spontanea l'idea che tutti questi graniti (o granititi) benchè più o meno separati l'uno dall'altro alla superficie, sieno uniti in profondità e costituiscano un solo grandioso ammasso eruttivo coi graniti della Bassa Valsesia tra Roccapietra e Borgosesia, coi quali quello di Alzo è direttamente congiunto, anche alla superficie del terreno, per la Colma di Civiasco, per il Monte Navigno, per Cellio ecc. Che, del resto, il granito della Bassa Valsesia sta realmente sotto gli schisti cristallini, è ovvio sulla strada da Varallo a Civiasco, come spero di poter fra poco dimostrare in altro mio lavoro ».

**Chimica.** — *Sopra i composti Plato-pirrazolici.* Nota II del Corrispondente L. BALBIANO (1).

« Nella mia Nota « Sopra una nuova serie di composti del platino derivanti dai pirrazoli (2) ho suggerito come reazione caratteristica di questo nucleo carboazotato, la formazione di composti platopirrazolici che si originano per eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico dai cloroplatinati col riscaldamento moderato. Il dott. G. Marchetti (3) ha studiato tre nuovi cloroplatinati di pirrazoli ed ha trovato, che mentre i cloroplatinati di 3-5 dimetilpirrazolo e di 3 o 5 metilpirrazolo si comportano nel modo generale, il cloroplatinato di 3-5 dimetil-1-tetraidrofetilpirrazolo si decompone profondamente.

« Ho ripetuto l'esperienza sopra quest'ultimo cloroplatinato ed ho verificato che riscaldandolo per 8 ore a 140° perdette 18 % di peso, ma prolungando il riscaldamento alla stessa temperatura per altre 3 ore, la perdita arrivò al 23,48 %, mentre per l'eliminazione di 4 molecole di acido cloridrico la perdita calcolata sarebbe del 19,18 %.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

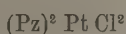
(2) Rend. Acc. Lincei. Vol. VII 2° semestre p. 26.

(3) Idem, p. 376 e serie V, vol. I, p. 356.

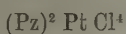
« Finora non conosciamo il comportamento dei cloroplatinati di pirrazoli nei quali l'idrogeno imidico sia sostituito da radicali alcolici saturi, ai quali il composto del Marchetti può paragonarsi secondo le ricerche sui nuclei idrogenati di E. Bamberger, perciò, prima di generalizzare la reazione, dovrò fare esperienze sopra gli anzidetti cloroplatinati.

« Come già accennavo nella Nota sopracitata questo comportamento del nucleo pirrazolo dimostra in esso un carattere piridico, carattere che viene meglio accentuato dalle reazioni che descrivo in questa Nota.

« Infatti, mentre l'1-fenilpirrazolo e l'1-fenil-3-5-dimetilpirrazolo riscaldati all'ebollizione con una soluzione di cloroplatinato sodico danno composti Platopirrazolici del tipo



indicando col simbolo Pz un residuo pirrazolico, i pirrazoli che contengono l'idrogeno imidico danno, nelle stesse condizioni, assai facilmente composti Platopirrazolici del tipo



corrispondenti ai piridici.

« Per chiarezza chiamerò *Dicloroplatopirrazolici* i primi e *Tetracloroplatopirrazolici* i secondi.

« Inoltre ho trovato che un composto tetracloroplatopirrazolico si forma anche per ebollizione della soluzione acquosa del cloroplatinato di pirrazolo.

« Quest'ultima reazione, propria dei cloroplatinati delle basi piridiche, ha reso necessario di studiare il comportamento della piridina col cloroplatinato sodico, ed il comportamento del cloroplatinato di piridina al riscaldamento moderato.

« Tanto nel primo quanto nel secondo caso si ottenne sempre il composto di Anderson, perciò la quantità di ac. cloridrico che si elimina per riscaldamento del cloroplatinato serve a caratterizzare i Pirrazoli.

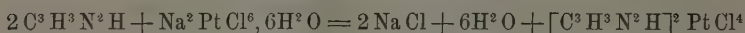
## I.

### Composti Tetracloroplatopirrazolici.

« *Tetracloroplatopirrazolo*  $(\text{C}^3 \text{H}^3 \text{N}^2 \text{H})^2 \text{Pt Cl}^4$  — Si ottenne facendo bollire una soluzione di gr. 0,407 di pirrazolo in 30 cc. di acqua, addizionata di una soluzione acquosa di cloroplatinato sodico contenente gr. 1,68 di sale cristallizzato in 20 cc. di acqua. Perchè il composto si formi è necessaria una ebollizione prolungata per 15 minuti. Si filtra ed il filtrato evaporato a bagno-maria, lascia un piccolo residuo che si unisce, dopo lavatura con acqua, al primo composto depositatosi. La reazione è quantitativa.



« Difatti le quantità suddette di reagenti dovrebbero dare secondo l'equazione:



gr. 1,4 di tetracloroplatopirrazolo; se ne ottenne gr. 1,2.

« Il nuovo composto, dopo averlo ben lavato con acqua fredda, asciugato fra carta e dissecato nella stufa a 140°, diede all'analisi il seguente risultato. gr. 0,1358 sostanza dettero per residuo alla calcinazione gr. 0,056 di Platino gr. 0,2138 sostanza richiesero cc. 18,05 di soluz.  $\frac{\text{N}}{10}$  di Ag NO<sup>3</sup>.

« Ossia in 100 parti:

|    | trovato | calcolato |
|----|---------|-----------|
| Pt | 41,23   | 41,13     |
| Cl | 29,96   | 30,07.    |

« Si presenta sotto forma di una polvere che al microscopio polarizzatore si manifesta cristallina; ha un colore giallo-chiaro come il cromato di piombo precipitato e dall'aspetto non si differenzia dal composto platopiridico di Anderson. È quasi insolubile nell'acqua anche a caldo, nell'alcool assoluto, nella benzina. Riscaldato alla temperatura di 230°-240° perde di peso, ma subisce una decomposizione profonda perchè si mette in libertà del Platino.

« Da ciò si stabilisce che una volta formatosi il composto (C<sup>3</sup>H<sup>3</sup>N<sup>2</sup>H)<sup>2</sup> Pt Cl<sup>4</sup>, non è più suscettibile di eliminare 2 HCl e dare il composto dicloroplatopirrazolo.

« *Tetracloroplatopirrazolo dal Cloroplatinato.* — Gr. 0,25 all'incirca di cloroplatinato di pirrazolo anidro sciolti in 8 a 10 cc. di acqua, vennero fatti bollire in un'apparecchio a ricadere. Dopo un 10 a 15 minuti, cominciò a depositarsi una polvere cristallina giallo-chiara, ed il liquido, dapprima colorato in giallo rosso, assunse una colorazione giallo-chiara. Si filtrò, dopo raffreddamento, si lavò il precipitato con acqua fredda ed il composto, dissecato sull'acido solforico, diede all'analisi il seguente risultato. gr. 0,1436 sostanza secca sull'ac. solforico lasciarono alla calcinazione gr. 0,059 di Platino.

« Ossia in 100 parti:

|    | trovato | Calcolato (C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> N <sup>2</sup> H) <sup>2</sup> Pt Cl <sup>4</sup> |
|----|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pt | 41,08   | 41,13                                                                                      |

« La reazione in questo caso è molto più rapida che pel cloroplatinato di piridina, bastando un quarto d'ora d'ebollizione perchè il composto insolubile si depositi.

« *Tetracloroplatato 3 o 5 metilpirrazolo* [C<sup>3</sup> H<sup>2</sup> (CH<sup>3</sup>) N<sup>2</sup> H]<sup>2</sup> Pt Cl<sup>4</sup>. — Gr. 0,548 di metilpirrazolo sciolti in 20 cc. di acqua vennero bolliti per mezz'ora a ricadere con una soluzione di gr. 1,514 di cloroplatinato sodico

disseccato, in 30 cc. di acqua. Il composto platopirrazolico ottenuto pesava gr. 1,5 mentre la quantità teorica sarebbe stata 1,67. All'analisi diede il seguente risultato.  
gr. 0,2466 sostanza secca sull'ac. solforico lasciarono alla calcinazione gr. 0,0954 di Platino.

« Ossia in 100 parti:

|    | trovato | calcolato |
|----|---------|-----------|
| Pt | 38,68   | 38,83.    |

È una polvere micro cristallina di color giallo-chiaro, quasi insolubile nell'acqua e nell'alcool.

« *Tetracloroplato 3-5 dimetilpirrazolo*.  $[C^3 H (CH^3)^2 N^2 H]$  Pt Cl<sup>4</sup>. — Vennero adoperati gr. 0,4102 dimetilpirrazolo.

gr. 1,328 Cloroplatinato sodico cristallizzato.

Il tutto sciolto in circa 50 cc. di acqua, e si ottenne gr. 0,9 di composto, mentre la teoria ne richiederebbe gr. 1,12.

« Il composto è una polvere gialla micro-cristallina che all'aspetto ed alle proprietà fisiche non si differenzia dagli altri due descritti.

« All'analisi diede il seguente risultato.

gr. 0,1013 sostanza lasciarono come residuo alla calcinazione gr. 0,0373 di Plateismo.

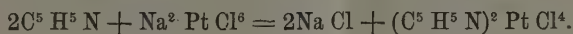
« Ossia in 100 parti:

|    | trovato | calcolato |
|----|---------|-----------|
| Pt | 36,82   | 36,77     |

### Composto piridico di Anderson.

« Si ottenne questo composto per via umida nel modo seguente:

gr. 10 di cloromercurato di piridina  $C^5 H^5 N HCl \cdot 2Hg Cl^2$ , fusibile a 176° e che all'analisi dava 60,83 % di Hg (calcolato 60,83) venne sospeso in poca acqua; addizionato di un grande eccesso di liscivia potassica al 50 % e sottoposto quindi alla distillazione in corrente di vapore. Si raccolse 500 cc. di distillato, al quale si aggiunse una soluzione di gr. 3,442 di cloroplatinato sodico secco in circa 30 cc. di acqua. Già a freddo la miscela incomincia ad intorbidarsi: sottoposta in apparecchio a ricadere ad un'ebollizione prolungata per mezz'ora si forma un precipitato giallo-chiaro cristallino. Nuova quantità di tale sostanza si ottiene evaporando a secco la soluzione ottenuta colla filtrazione e ripigliando il residuo con acqua. In tutto si ebbero gr. 3,2 di composto di Anderson, mentre la quantità prevista dall'equazione



sarebbe stata di gr. 3,7. Bisogna però notare che la maggior parte della perdita proviene dal non potersi staccare completamente dalle pareti del matraccio, il composto che vi aderisce fortemente. Che la reazione avvenga completa lo dimostra l'assenza del cloroplatinato sodico nelle acque di lavaggio del residuo.

« All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2758 di sostanza dissecata a 100° lasciarono alla calcinazione gr. 0,1090 di Platino.

gr. 0,1638 di sostanza dissecata a 100° richiesero cc. 13,38 di soluzione

$\frac{N}{10}$  di  $AgNO_3$ .

« Ossia in 100 parti:

|    | trovato | calcolato |
|----|---------|-----------|
| Pt | 39,48   | 39,30     |
| Cl | 28,99   | 28,72     |

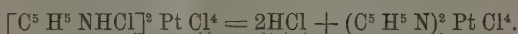
« Per via secca ottenni il composto di Anderson nel modo seguente.

gr. 1,5326 cloroplatinato di piridina cristallizzato, fusibile a 240°-241°, e contenente il 34,46 % di Platino (Teoria 34,24) vennero riscaldati a

140°-155° per 8 ore e perdettero di peso gr. 0,0116 ossia 0,7 %.

180°-190° per 8 ore e perdettero gr. 0,2856 " 18,6 %.

« Si sospese il riscaldamento perchè nel residuo si vedeva nettamente attaccato alle pareti del crogiuolo uno straterello lucente di platino ridotto, ed inoltre la perdita di peso era di già superiore a quella richiesta dalla decomposizione espressa dall'equazione



che richiede per 2HCl la perdita di peso del 12,86 %.

« Il residuo, consistente in una polvere giallo-bruna per platino ridotto, si trattò dapprima con acqua bollente, ed avendo ottenuto un liquido perfettamente scolorito alla filtrazione e che inoltre non lasciava residuo all'evaporazione si concluse che tutto il cloroplatinato di piridina s'era modificato. Esperienze che descriverò in seguito, mi dimostrarono che il composto di Anderson non viene per niente alterato, se riscaldato con acqua regia; perciò riscaldai ripetutamente a bagno-maria il residuo ottenuto con acqua regia di media concentrazione ( $HNO_3$  psp. 1,20 —  $HCl$  psp. 1,16). La colorazione della polvere diventò più chiara, e mediante ripetuti lavaggi con acqua calda si riuscì ad eliminare quasi completamente il platino ridotto.

« Il composto asciugato fra carta e dissecato sull'acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati.

gr. 0,3452 sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,1372 di platino.

gr. 0,231 richiesero cc. 18,5 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $AgNO_3$ .

« Ossia in 10 parti: »

|    | trovato | calcolato per $(C^5H^5N)^2 Pt Cl^4$ |
|----|---------|-------------------------------------|
| Pt | 39,74   | 39,30                               |
| Cl | 28,42   | 28,72                               |

« Da questi dati analitici si rileva che il composto non è completamente privo di platino ridotto, ma rimane dimostrato indubitatamente che per azione del calore sul cloroplatinato di piridina si eliminano 2 molecole di acido cloridrico e si forma il composto di Anderson.

## II.

« Nell'intento di scoprire dei fatti differenziali che mi permettessero di venire a qualche conclusione sulle relazioni strutturali che passano fra il derivato platopiridico di Anderson ed i derivati platopirrazolici ho studiato l'azione che esercitano l'idrogeno solforato e l'acqua regia sopra le diverse serie di composti.

### Idrogeno solforato e composto Platopiridico.

« Gr. 0,5 composto di Anderson vennero chiusi in un tubo di vetro con 50 gr. di una soluzione di idrogeno solforato satura a 0°. Non avvenendo reazione sensibile alla temperatura ordinaria si riscaldò il tubo per 5 a 6 ore alla temperatura di 100°. Si separò del solfuro di Platino nero ed il liquido liberato dall'idrogeno solforato, ed evaporato a secco a bagno-maria, lasciò per residuo il cloridrato di piridina che venne per l'analisi convertito in cloroplatinato. Il cloroplatinato ottenuto fondeva con decomposizione alla temperatura di 240°-241°; presentava tutti caratteri fisici di quello della piridina ed all'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1354 sostanza secca nel vuoto sull'acido solforico dettero alla calcinazione gr. 0.0466 di Platino

« Ossia in 100 parti: »

|    | trovato | calcolato per $(C^5H^5NHCl)^2 Pt Cl^4$ |
|----|---------|----------------------------------------|
| Pt | 34,41   | 34,24                                  |

### Idrogeno solforato e composto dicloroplatato-1-fenilpirrazolo.

« Gr. 0,5 di composto platopirrazolico vennero riscaldati per 5 a 6 ore alla temperatura di 100° (non avvenendo reazione alla temperatura ordinaria) con 50 gr. di soluzione satura di idrogeno solforato. Si eliminò in seguito l'idrogeno solforato con una corrente di aria senza riscaldare ed infine si agitò con etere per estrarre il pirrazolo. I residui eterei di tre preparazioni vennero sciolti in acido cloridrico concentrato e, trattata la soluzione con cloruro di platino in leggero eccesso, si ebbe il precipitato cristallino di

cloroplatinato di 1-fenilpirrazolo che lavato con un po' di acido cloridrico, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,8974 sale secco sull'acido solforico perdettero a 100° gr. 0,043 di H<sup>2</sup>O  
gr. 0,2584 sale secco a 100° lasciarono gr. 0,0718 di Platino alla calcina-  
zione.

« Da questi dati si calcola in 100 parti:

| trovato               | calcolato (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N <sup>2</sup> (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> HCl) <sup>2</sup> Pt Cl <sup>4</sup> 2H <sup>2</sup> O |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sup>2</sup> O 4,79 | 4,90                                                                                                                                          |
|                       | sale secco                                                                                                                                    |
| Pt 27,78              | 27,85                                                                                                                                         |

Inoltre il cloroplatinato anidro fondeva a 170°-170,0°,5.

### Acqua regia e composto Platopiridico.

« L'acqua regia adoperata in queste esperienze era formata da 1 volume di ac. nitrico psp. 1,40 e 3 volumi di HCl psp. 1,16.

« Gr. 2 circa di composto di Anderson, aggiunti di 50 cc. di acqua regia, vennero riscaldati a bagno maria per 7 ad 8 ore fino a che cessasse lo sviluppo di cloro. Il composto non cambiò sensibilmente d'aspetto; ripreso con acqua, lavato ripetutamente e disseccato, indi sottoposto all'analisi, diede il seguente risultato:

gr. 0,150 sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,059 di platino

« Ossia in 100 parti:

| trovato  | calcolato (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N) <sup>2</sup> Pt Cl <sup>4</sup> |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Pt 39,33 | 39,30                                                                       |

Era dunque il composto primitivo inalterato, perciò l'acqua regia non eser-  
cita azione alcuna sul composto di Anderson.

### Acqua regia e dicloroplatopirrazolo.

« Il dicloroplatopirrazolo (1) trattato nelle stesse condizioni con acqua regia si distrugge completamente lasciando una piccola quantità di resina; tutto il platino si trasforma in tetracloruro che si ottenne cristallizzato in begli aghi.

(1) Trascrivo i dati ottenuti nella preparazione di questo composto:

gr. 2,5156 di cloroplatinato seccato all'aria perdettero a 100° gr. 0,1564 di acqua

gr. 0,6156 di cloroplatinato seccato all'aria perdettero a 100° gr. 0,0404 di acqua.

Ossia in 100 parti.

| trovato                                                                                   | calcolato (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N <sup>2</sup> HHCl) <sup>2</sup> Pt Cl <sup>4</sup> .2H <sup>2</sup> O |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sup>2</sup> O 6,21 . 6,56                                                              | 6,19                                                                                                             |
| gr. 1,5748 di cloroplatinato anidro perdettero a 190°-200° gr. 0,4194 di acido cloridrico |                                                                                                                  |
| gr. 0,5752 di cloroplatinato anidro perdettero a 190°-200° gr. 0,1558 di acido cloridrico |                                                                                                                  |
| trovato                                                                                   | calcolato (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N <sup>2</sup> HHCl) <sup>2</sup> Pt Cl <sup>4</sup> —4HCl              |
| HCl 26,63 — 27,08                                                                         | 26,77                                                                                                            |



Acqua regia e dicloroplatato-1-fenilpirrazolo.

« 1 grammo di composto si trattò a caldo con 40 cc. di acqua regia e si prolungò il riscaldamento a bagno-maria per 7 ad 8 ore. Il composto assunse una colorazione giallo-rossa. Si lavò ripetutamente con acqua e nelle acque di lavatura si riconobbe una piccola quantità di cloruro platinico.

« All'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,144 sostanza seccata sull'acido solforico lasciarono per residuo alla calcinazione gr. 0,0376 di Platino

gr. 0,1016 richiesero cc. 9,7 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $AgNO_3$ .

« Da questi dati si calcola in 100 parti:

Pt 26,11

Cl 33,8.

« L'analisi dimostrò che si era introdotto cloro, e che il composto analizzato era una miscela di

I°  $(C^9H^5N^2Cl^2)^2 Pt Cl^2$  pel quale si calcola:

Pt 28,18

Cl 30,90

e di

II°  $(C^9H^4N^2Cl^3)^2 Pt Cl^2$  pel quale si calcola:

Pt 25,62

Cl 37,45.

« Si sottopose di nuovo il residuo all'azione di 30 cc. di acqua regia. La quantità di cloro aumentò, e diminuì di conseguenza il percentuale di Platino. Il composto sottoposto all'analisi presentava una colorazione giallo-rossa. Il risultato analitico fu il seguente:

gr. 0,1458 sostanza seccata sull'acido solforico diedero gr. 0,0354 di Platino

gr. 0,1528 sostanza richiesero cc. 17,4 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $AgNO_3$ .

« Ossia in 100 parti:

Pt 24,27

Cl 40,42.

« Ora un composto rappresentato dalla formola

$(C^9H^3N^2Cl^4)^2 Pt Cl^2$  richiederebbe:

Pt 23,48

Cl 42,01.

« Per ulteriore azione dell'acqua regia s'è formato quindi un derivato dicloroplatato-1-feniltetracloropirrazolo, il quale però è ancora inquinato da piccola quantità del composto triclrorurato rappresentato dalla formola II<sup>a</sup>.

### Acqua regia e tetracloropirrazolo.

« 1 grammo circa di composto riscaldato a bagno-maria con 40 cc. di acqua regia, si scioglie quasi completamente con grande sviluppo di gas. Rimane una piccola quantità di residuo (gr. 0,01 circa) e dalla soluzione coll'evaporazione si ottiene l'acido cloroplatinico cristallizzato.

### Acqua regia e tetracloroplatometilpirrazolo.

« Gr. 1,195 del composto vennero riscaldati a bagno maria con 40 cc. di acqua regia e prolungato il riscaldamento per 7 ad 8 ore fino a completo sviluppo di clogio. La maggior parte della sostanza si disciolse con sviluppo di gas; rimasero gr. 0,375 di una sostanza giallo-chiara, che lavata con acqua, asciugata fra carta e disseccata sull'acido solforico dette all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1664 sostanza lasciò gr. 0,0572 di Platino alla calcinazione;

gr. 0,1466 sostanza richiesero cc. 15,4 soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $AgNO^3$ .

« Da questi dati si calcola in 100 parti:

|    | trovato | calcolato $(C^4H^6N^2Cl)^2 Pt Cl^4$ |
|----|---------|-------------------------------------|
| Pt | 34,31   | 34,12                               |
| Cl | 37,29   | 37,41                               |

« S'è formato un *tetracloroplatato-clorometilpirrazolo*, il quale si presenta come una polvere giallo-chiara, che esaminata al microscopio polarizzante si manifesta cristallina.

« Le acque di lavaggio di questa sostanza convenientemente evaporate lasciano depositare l'acido cloroplatinico nei begli aghi caratteristici.

### Acqua regia e tetracloroplaio3-5dimetilpirrazolo.

« Gr. 1,4 di composto trattati nello stesso modo con 40 cc. di acqua regia lasciarono un piccolo residuo indisciolto, all'incirca gr. 0,17 che all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1692 diedero gr. 0,042 di Platino alla calcinazione.

« Ossia in 100 parti.

|    | trovato | calcolato per $(C^5H^6Cl^2N^2)^2 Pt Cl^4$ | per $(C^5H^6Cl^2N^2)^2 Pt Cl^4$ |
|----|---------|-------------------------------------------|---------------------------------|
| Pt | 24,82   | 28,73                                     | 24,15                           |

In questo caso s'è formato un derivato tetraclorurato cioè il *tetracloro-3-5-tetraclorodimetilpirrazolo* inquinato però da piccole quantità del derivato di clorurato.

« È una polvere giallo-chiaro che si manifesta cristallina al microscopio polarizzante.

« Riassumendo le esperienze descritte in questa Nota posso dedurre le seguenti conclusioni:

« 1.<sup>o</sup> I pirrazoli che contengono l'idrogeno imidico possono dare due serie di derivati platopirrazolici. La prima serie, caratteristica pel gruppo di sostanze che contengono nel nucleo il residuo dell'idrazina (<sup>1</sup>), si ha per riscaldamento dei cloroplatinati. La seconda serie, comune ai derivati della piridina, si ha per ebollizione di soluzioni di pirrazoli contenenti il gruppo imidico e di cloroplatinato sodico, ovvero per semplice ebollizione della soluzione acquosa dei loro cloroplatinati.

« 2.<sup>o</sup> Ho dimostrato che il cloroplatinato di piridina sottoposto all'azione del calore elimina parimenti acido cloridrico e dà il composto di Anderson, composto, che ho anche ottenuto dal cloroplatinato sodico e piridina.

« Piridina e pirrazoli contenenti il gruppo imidico reagiscono adunque egualmente per via umida, mentre la quantità di acido cloridrico che si elimina per riscaldamento dei cloroplatinati li differenzia.

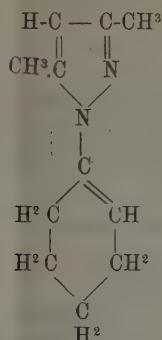
« 3.<sup>o</sup> L'idrogeno solforato ripristina; piridina, dal composto di Anderson; l'fenilpirrazolo, dal composto dicloroplatato-1-fenilpirrazolo. Questa reazione accenna in qualche modo che il Platino nei due nuclei carboazotati è collegato in maniera identica, perciò accettando le idee del Blomstrand, se nel composto platopiridico ammettiamo che il Platino sia collegato all'azoto, la stessa ipotesi possiamo fare con qualche fondamento nei composti dicloroplatopirrazolici, ed allora ne viene di conseguenza, come già accennavo nella mia prima Nota, che l'atomo di carbonio metinico, il quale cede il proprio idrogeno per la formazione dell'acido cloridrico e l'atomo di azoto al quale si collega il platino, debbano unirsi più intimamente fra di loro.

« 4.<sup>o</sup> L'acqua regia, mentre lascia intatto il composto platopiridico, decompone tanto il dicloroplatopirrazolo quanto il tetracloroplatopirrazolo, e ciò può essere dovuto al gruppo idrazinico che è parte del nucleo. Ma se ben consideriamo questo sfacelo nel caso del dicloroplatopirrazolo, possiamo anche trovarne la ragione nel collegamento più intimo che può avvenire fra carbonio ed azoto.

« Difatti i nuclei più idrogenati nei quali l'equilibrio centrico viene disturbato, presentano un punto di più facile attacco ai reagenti laddove esiste un doppio legame, ossia un collegamento più intimo. Ora è logico anche ammettere che il collegamento più intimo dell'azoto ad un'atomo di carbonio metinico, presenti nella molecola del composto dicloroplatopirrazolo un punto più vulnerabile; punto che il composto platopiridico non presenta,

(<sup>1</sup>) Andreocci, Rend. Acc. Lincei, serie 4<sup>a</sup>, vol. VII, pag. 157.

non essendo disturbato in questo l'equilibrio centrico del nucleo. Una prova l'abbiamo nell'1-tetraidrofetil-3-5-dimetilpirrazolo.



« Il Marchetti (1) ha dimostrato che nel punto in cui l'anello benzolico presenta un duplice legame, il nucleo benzolico si distacca dal nucleo pirrazolo, e si ossida a freddo trasformandosi in acido adipico.

« Se poi nel composto di-cloroplatopirrazolico esistono catene laterali, allora, l'acqua regia non lo distrugge e nel caso che la catena laterale è un nucleo aromatico, il cloro agisce esclusivamente da sostituyente.

« Così dal dicloroplatato 1-fenilpirrazolo si ebbe il derivato tetraclorurato  $(\text{C}^3 \text{H}^2 \text{N}^2 \text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{Pt Cl}^2$  e  $(\text{C}^9 \text{H}^3 \text{N}^2 \text{Cl}^4)^2 \text{Pt Cl}^2$

« La stessa cosa parzialmente si osserva nei due tetracloroplatopirrazoli esaminati.

$(\text{C}^3 \text{H}^2 \text{CH}^3 \text{N}^2 \text{H})^2 \text{Pt Cl}^4$  dà  $(\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl N}^2)^2 \text{Pt Cl}^4$

ed il tetracloroplatato-3-5-dimetilpirrazolo dà il derivato tetraclorurato.

$(\text{C}^3 \text{H} (\text{CH}^3)^2 \text{N}^2 \text{H})^2 \text{Pt Cl}^4$   $(\text{C}^5 \text{H}^4 \text{Cl}^4 \text{N}^2)^2 \text{Pt Cl}^4$

come se in ogni metile, catena laterale, atomi d'idrogeno venissero sostituiti da atomi di cloro ».

**Botanica.** — *Intorno ai serbatoi mucipari delle Hypoxis.*  
Nota del Corrispondente R. PIROTTA.

« In una Nota presentata all'Accademia lo scorso anno (2), riassumendo le mie osservazioni sui serbatoi mucipari delle *Curculigo*, ricordavo, che serbatoi analoghi avevo trovati nelle specie del genere *Hypoxis*, il che confer-mavo anche in una comunicazione fatta alla Società botanica italiana (3).

(1) Rendic. Acc. Linc. serie 5ª, vol. I, pag. 91.

(2) Sulla presenza di serbatoi mucipari nella *Curculigo recurvata* (Herb.). Rendiconti della R. Acc. de' Lincei. Classe di scienze fisiche ecc., 1891, 2º sem., p. 291.

(3) Sulla presenza di serbatoi mucipari nella *Hypoxis erecta* L. Bull. Soc. bot. ital., 1892, p. 112.

« Rendo ora noti i risultati delle ricerche da me istituite sopra le *Hypoxis*, di alcune delle quali ho potuto studiare anche le piantine.

« *Piantina*. — Nelle radici delle piantine di *Hypoxis villosa* L. e di *H. obtusa* Ker. mancano sempre serbatoi mucipari.

« Nell'asse ipocolileo, quando la struttura radicale fa passaggio a quella caulinare, compariscono verso la periferia del parenchima corticale ricchissimo di amido, dapprima uno, poi due, tre, quattro serbatoi mucipari, in forma di canale a decorso flessuoso, disposti a distanza ineguale in una serie unica interrotta. Questi canali cessano ben tosto verso l'apice del tuberetto, dove sta la gemma.

« Nelle giovani foglie, sieno esse le esterne catafilliche o le interne a lamina quasi filiforme, non ho osservato serbatoi mucipari.

« *Pianta adulta*. Le mie osservazioni furono fatte specialmente sulla *Hypoxis erecta* L.

« Il rizoma assai grosso, compatto, ovale, tuberoido è rivestito nella sua parte superiore dalla guaina delle foglie vecchie e da numerose radici laterali. Le foglie giovani formano colle loro guaine dilatate come una specie di bulbo, che sembra la continuazione del tubero. Nel rizoma i serbatoi mucipari sono numerosissimi. Si riscontrano esclusivamente nella regione corticale e vi costituiscono delle serie irregolari flessuose, numerose, tangenziali. Sono a calibro più piccolo verso la periferia, e non presentano, almeno apparentemente, rapporti coi fasci vascolari. Avvicinandosi alle gemme, si piegano verso le foglie, nelle quali entrano. Nel loro percorso variano di dimensioni; si ramificano, si anastomizzano e fondono, costituendo un reticolo irregolare quando fitto, quando lasso, o formano delle specie di plessi verso la periferia del rizoma adulto o ancora si dilatano in lacune o borse irregolari.

« Nella lamina delle foglie normali non si riscontrano serbatoi mucipari. Invece nelle grandi e carnose guaine delle foglie esteriori, che formano come un involuero alle gemme, si trova una serie di grandi canali mucipari disposti specialmente al di sotto dei fasci vascolari, di rado al di sopra o lateralmente ad essi.

« A differenza di quanto pare avvenire nel rizoma, i serbatoi mucipari seguono nelle guaine fogliari il percorso dei fasci e con essi entrano nel rizoma, piegandosi flessuosi in ogni direzione.

« Nelle radici laterali del rizoma non ho mai incontrato serbatoi mucipari.

« Mancano questi serbatoi anche nel peduncolo florale, nelle brattee e nei fillomi fiorali.

« L'origine e la struttura dei serbatoi mucipari delle *Hypoxis* da me esaminate sono le stesse di quelle già descritte per le *Curculigo*. Parimenti somiglianti sono i caratteri della mucilaggine, che essi contengono.

« Riassumendo in brevi parole i risultati delle mie osservazioni e ri-



cerche sulle *Hypoxidaceae*, sommariamente esposte in questa e nelle citate Note, possiamo concludere:

« 1.° Nelle *Hypoxidaceae* esistono serbatoi mucipari caratteristici, finora non riscontrati nei gruppi delle Monocotiledoni affini a questo.

« 2.° Tali serbatoi mancano nelle radici, siano primarie, siano laterali, e mancano pure in tutte le parti, che costituiscono la regione florale.

« 3.° Essi si riscontrano sempre nel rizoma e nei fillomi della regione vegetativa. Però la loro distribuzione in questi due membri del corpo della pianta è diversa pei due generi che costituiscono il gruppo. Nelle *Hypoxis* infatti i serbatoi occupano nel rizoma la sola regione corticale e non si trovano che nelle guaine delle foglie normali e delle vaginanti. Nelle *Curculigo* si hanno serbatoi sia nella regione corticale, che nella centrale del rizoma, e si riscontrano non solo nella guaina delle foglie tutte, ma anche nel picciolo delle normali. In tutti e due i generi mancano nella lamina della foglia.

« 4.° Questo carattere anatomico pare di considerevole valore per staccare il gruppo delle *Hypoxidaceae* dalla famiglia delle Amarillidacee, nella quale dai più è collocato. La costituzione di una famiglia a sè è anche consigliata dalla presenza di altri caratteri distintivi <sup>(1)</sup> e dalla considerazione che un recentissimo studio in corso di pubblicazione <sup>(2)</sup> condotto sopra gruppi o famiglie, che si ritengono affini alle *Hypoxidaceae* (quali Emodoracee, Connaracee, Conostilidee ecc.) mostra che il ricordato carattere anatomico di valore sistematico non si riscontra che nelle *Hypoxis* e nelle *Curculigo* ».

**Matematica.** — *Sopra alcune varietà della superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio CREMONA.

« Questa Nota contiene l'esame dei varii casi di decomposizione della cubica doppia della superficie del 5° ordine di cui mi sono occupato in varie Note precedenti <sup>(3)</sup>, e l'esame dei casi che può presentare la superficie stessa dal punto di vista della configurazione delle sue rette. È indispensabile, per l'intelligenza di questo scritto, tener presente quanto ho sviluppato in quelle Note.

<sup>(1)</sup> Pirotta R., *Sulla costituzione della famiglia delle Hypoxidaceae*. Bull. Soc. Botan. ital., 1892, p. 112.

<sup>(2)</sup> Scharf W., *Beitr. zur Anatomie der Hypoxidaceen u. einiger verwand. Pflanzen*. — Botan. Centralbl. B. LII, 1892, p. 178. — Lo Scharf accenna brevissimamente e in modo affatto superficiale ai canali mucipari delle *Hypoxidaceae* e mostra di non conoscere i lavori già pubblicati sull'argomento.

<sup>(3)</sup> Cfr. questi Rend., fasc. settembre 1° e 2°; novembre 2°. — Citerò queste Note quando occorrerà scrivendo rispettivamente I, II, III.

I.

*La superficie con cubica doppia decomposta.*

« 1. Una cubica prodotta per corrispondenza proiettiva fra le generatrici di un cono di 2° ordine (P) ed un fascio di piani ( $b$ ) degenera nei seguenti casi:

1° quando la generatrice di (P) corrispondente al piano  $Pb$  giace in questo piano; ed allora la cubica si riduce a quella generatrice e ad una conica che, in generale, non passa per P, ma è appoggiata alla generatrice;

2° quando (P) si spezza in due piani  $\pi_1, \pi_2$ ; ed allora la cubica si riduce ad una conica che passa per P, giacente in uno di quei piani, ed in una retta dell'altro piano, ma appoggiata alla conica;

3° quando la conica dei due casi precedenti essa stessa si decompone in due rette;

4° quando  $b$  passa per P, senza che (P) degeneri, ed allora la cubica si riduce a 3 rette di P;

5° quando  $b$  passa per P e (P) degenera.

« 2. Cerchiamo come deve essere scelto il polo  $\xi_i$  della superficie perchè si verifichino i precedenti casi di degenerazione della cubica doppia di essa, e quali altre particolarità si presentano.

« Supponiamo, pel momento, sempre generale la rete (R). Allora avremo:

1° Essendo le generatrici di (P) le polari dei punti di  $b'$  rispetto al fascio  $\lambda f + \mu g = 0$ , ed inoltre, essendo i piani di ( $b$ ), corrispondenti a quelle generatrici, i piani polari di quegli stessi punti rispetto a  $\psi = 0$ , la generatrice di (P) corrispondente del piano  $Pb$  di ( $b$ ) sarà  $c$ . Ora lo stare di  $c$  in  $Pb$  esige che  $c$  sia coniugata a tutti i punti di  $b'$  rispetto alla rete (R), cioè che  $c$  sia una trisecante della  $N^6$ ; epperò che P sia su  $R^8$ . Viceversa, è stato visto (cfr. I n. 6) che per ogni punto preso su  $R^8$  e che non sia su  $N^6$  la cubica  $\varphi^3$  si decompone. Dunque, noi possiamo dire che i punti P per i quali la superficie  $\Phi_P$  ha una retta doppia per P ed una conica doppia che non passa per P sono i punti della rigata  $R^8$ , eccettuato quelli che sono pure punti di  $N^6$ .

« Si osservi che nel caso in esame la retta doppia della superficie è precisamente la generatrice della rigata  $R^8$  che passa pel punto triplo, e che essa è pure la generatrice doppia del cono tangente in questo punto.

2° Il cono (P) essendo il cono del complesso  $\Omega_0$  che ha il vertice in P, si spezza quando P giace in una qualunque delle facce del tetraedro  $A_1 A_2 A_3 A_4$ . Supponendo, p. e., che sia stato preso in  $A_2 A_3 A_4 \equiv \alpha_1$ , il cono (P) si riduce ad  $\alpha_1$  e ad un piano  $\alpha''_1$  che passa per  $A_1$ ;  $\alpha''_1$  è quello che contiene la conica doppia della superficie ed  $\alpha_1$  quello che contiene la retta doppia: questa è poi, riportandosi alla costruzione data nella Nota II n. 2°, la retta  $\alpha_1 \alpha'_1 \equiv h_1$  (II, 1). Si può dunque dire: i punti P per i

quali la superficie  $\Phi_P$  ha una conica doppia pel punto triplo ed una retta doppia altrove sono i punti delle 4 facce del tetraedro dei punti  $A_i$ .

« È ad osservarsi che pei punti presi su una stessa delle facce  $\alpha_i$  del tetraedro  $A_1 A_2 A_3 A_4$  le superficie  $\Phi_P$  hanno tutte la medesima retta doppia, che è la  $\alpha_i \alpha'_i \equiv h_i$ : la conica doppia varia da una superficie ad un'altra: il suo piano descrive la retta  $\alpha_i$ .

3° La conica di cui è parola in 1° non può degenerare senza che degeneri il cono (P); rimane dunque a far degenerare la conica di cui è parola in 2°. Ciò accade precisamente quando i due fasci generatori della conica sono prospettivi, cioè quando, essendo P in uno dei piani  $\alpha_i$ , è P anche sulla rigata  $R^8$ . Il caso attuale 3° si presenta, dunque, quando P è all'intersezione di  $R^8$  con uno qualunque dei piani  $\alpha_i$ ; epperò si può dire che i punti P per i quali le superficie  $\Phi_P$  assumono tre rette doppie, di cui una soltanto passa per P, sono i punti della sezione della rigata  $R^8$  con i piani  $\alpha_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) eccettuati quelli che sono pure punti di  $N^6$ .

« Si deve osservare che fa parte della sezione della rigata  $R^8$  col piano  $\alpha_i$  la retta  $h_i$ .

4° e 5°. In questi due casi degenera anche la superficie. In fatti, essendo  $b$  la polare di  $b'$  rispetto a  $\psi = 0$ , quando  $b$  passa per P vuol dire che  $b'$  è nel piano  $\pi$ , cioè che  $b'$  è una generatrice di  $R^8$ , epperò che P è su  $N^6$ . L'essere P su  $N^6$  importa che il cono polare congiunto di P risulta indeterminato, e  $C_P$  come sono proiettante la cubica  $Q^3(I, 3)$  si riduce ad un cono del 2° ordine perchè  $Q^3$  contiene P. La superficie quindi diventa del 4° ordine con P quale punto doppio conico. Sicchè pei punti P della sestica  $N^6$ , la superficie  $\Phi_P$  è del 4° ordine e possiede tre rette doppie per P; e queste sono le tre trisecanti della  $N^6$  uscenti da P. Se P è uno dei punti comuni ad  $N^6$  ed ai piani  $\alpha_i$ , ma non uno dei punti  $A_i$ ,  $(P) \equiv C_P$  si spezza in due piani; e se è  $P \equiv A_i$  la  $\Phi_P$  diventa del 3° ordine con un punto doppio in P.

## II.

### *Decomposizione del cono tangente al punto triplo.*

« 3. Accanto ai casi precedenti, in cui si sono avute di mira le varietà della superficie rispetto al modo di degenerare della sua cubica doppia, vi sono quelli in cui è il cono tangente al punto triplo che si decompone. Questo può ridursi ad un piano ed un cono del 2° ordine, o a tre piani.

1° Se il punto P si prende nel piano  $\alpha'_i$  (II, 1) il piano  $\pi$  passa per  $A_i$  e la cubica  $Q^3$  si riduce ad una retta  $p_i$  per  $A_i$  con una conica  $\omega$  in  $\alpha_i$ . Il cono  $C_P$  si spezza quindi nel piano  $Pp_i$  e nel cono quadrico  $P\omega$ .

2° Se P si prende, in vece, sulla retta  $\alpha'_i \alpha'_k$ , il piano  $\pi$  passa per  $A_i A_k$ , la cubica  $Q^3$  si decompone in due rette l'una  $p_i$  per  $A_i$ , l'altra  $p_k$  per  $A_k$  e nella retta  $A_i A_m$  ( $ik, lm = 12, \dots, 34$ ) e  $C_P$  diventa  $Pp_i + Pp_k + PA_i A_m$ .

3° Se P è uno dei punti  $A'_i$ ,  $\equiv \alpha'_k \alpha'_i \alpha'_m$  sarà  $\pi \equiv \alpha_i$ ,  $Q^3 \equiv A_i (A_k + A_l + A_m)$  e  $C_P \equiv P (A_i A_k + A_i A_l + A_i A_m)$ . Questo caso è distinto dal precedente perchè nell'uno i piani non formano fascio, nell'altro sì.

« Da quest'ultimo caso segue che le superficie  $\Phi_P$  dei punti della retta  $A_i A'_i$  hanno tutte, oltre che in P, anche in  $A'_i$  un punto triplo.

4° Se, in fine, P, preso sulla  $\alpha'_i$ , è pure sulla  $\alpha_k$ , allora si decompongono insieme cubica doppia e cono tangente al punto triplo; e se è  $i = k$  quest'ultimo si riduce ad una terna di piani di cui due coincidenti in  $\alpha_i$ .

### III.

*La superficie rispetto alle rette uscenti dal punto triplo.*

« 4. Si è visto che la conoscenza delle rette  $\alpha_k$  della superficie dipende dalla conoscenza delle 4 radici dell'equazione (cfr. I, equ.<sup>o</sup> 3).

$$|c_{ik}| = 0 \quad (1)$$

e che quindi le particolarità di questa equazione sono altrettante particolarità della distribuzione di quelle rette, e della superficie.

« Supponiamo che la (1) possenga  $h$  radici uguali ad una quantità  $a$ ,  $k$  uguali a  $b$ ,  $l$  uguali a  $c$  ed  $m$  uguali a  $d$ , sicchè sia  $h + k + l + m = 4$ . Allora corrispondentemente si avranno i seguenti casi:

$$\begin{array}{lll} \text{1° caso} & \text{2° caso} & \text{3° caso} \\ \hline h = k = l = m = 1; & h = 2, k = l = 1, m = 0; & h = k = 2, l = m = 0; \\ \hline \text{4° caso} & \text{5° caso} & \\ \hline h = 3, k = 1, l = m = 0 & h = 4, k = l = m = 0 & \end{array}$$

« Supponiamo inoltre che nei casi da 2° a 5° niuna delle radici multiple annulli, oltre del determinante  $|c_{ik}|$ , tutti i suoi minori del 3° ordine. Allora, mantenendo generale la posizione di  $\psi = 0$  rispetto a  $\lambda f + \mu g = 0$ , la sestica  $N^6$  non degenererà, e quindi nemmeno  $\Phi_P$  per P arbitrario. In corrispondenza dei casi sopra nominati noi avremo, dunque, quanto segue:

a) Il caso 1° è il caso generale. Supponendo reali le 4 radici potremo prendere il tetraedro auto-coniugato comune alle quadriche del fascio  $\lambda f + \mu g = 0$  come tetraedro di riferimento. Allora  $f = 0$ ,  $g = 0$  potranno rispettivamente essere scritte nella forma:

$$\begin{aligned} f &\equiv f_1 x_1^2 + f_2 x_2^2 + f_3 x_3^2 + f_4 x_4^2 = 0; \\ g &\equiv g_1 x_1^2 + g_2 x_2^2 + g_3 x_3^2 + g_4 x_4^2 = 0 \end{aligned}$$

ed avendosi allora

$$\frac{\partial \theta}{\partial \vartheta_i} \equiv \theta_i \vartheta_i$$

$$(\theta \equiv f, \varphi; \vartheta \equiv \xi, \eta^{(k)}; i = 1, \dots, 4; k = 1, 2, 3)$$

col porre  $f_i \vartheta_i = \tau_{il} (il = 11, \dots, \dots, 34)$  e

$$\tau_{il} \xi_i \eta_l^{(k)} - \tau_{li} \xi_i \eta_l^{(k)} = p_{il}^{(k)}$$

con che è  $p_{il}^{(k)} = 0$  l'equazione della superficie sarà la 27 data nella Nota II, quando le  $H_{ik}$  si rimpiazzino con espressioni della forma

$$\sum_{l=1}^{l=3} \mathfrak{S}_l p_{ik}^{(l)};$$

e per avere l'equazione di una superficie del 5° ordine con conica doppia fuori del punto triplo e con una retta doppia per questo punto basta nell'equazione così ottenuta di porre, p. e.,  $\xi_4 = 0$ .

« Si osservi che nel caso in esame le formule (4') della rappresentazione parametrica, diventano quelle date nella Nota II (nota 1 al n.° 4).

b) Nel 2° caso due delle rette  $a_k$  coincidono; sicchè la superficie presenta pel punto triplo tre rette, lungo una delle quali è toccata sia dal cono (P) che dal cono  $C_P$ .

c) Nel 3° caso le rette  $a_k$  coincidono due a due, sicchè la superficie ha pel punto triplo due rette lungo ciascuna delle quali è toccata da  $C_P$  e (P).

d) Nel 4° caso tre delle rette  $a_k$  coincidono; e la superficie presenta pel punto triplo due rette, lungo una delle quali è osculata sia da  $C_P$  che da (P).

e) Nel 5° caso la superficie presenta una sol retta pel punto triplo, lungo la quale è sovra-osculata da  $C_P$  e da (P).

« Per brevità di esposizione io raccoglierò ora in un quadro le formule che nei diversi casi da 2° a 5° conducono all'equazione della superficie. Terrò perciò presenti la equazione 27 della II, ed il significato che in essa hanno le quantità  $H_{ik}$ .

« Scegliendo convenientemente il tetraedro di riferimento, si può prendere :

|             |                                              |                                     |
|-------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| nel 2° caso | $f = ax_1^2 + bx_2^2 + x_3^2 2cx_3x_4;$      | $\varphi = x_1^2 + x_2^2 2x_3x_4$   |
| " 3° "      | $f = x_1^2 + x_2^2 - 2ax_1x_2 - 2bx_3x_4;$   | $\varphi = x_1x_2 + x_3x_4.$        |
| " 4° "      | $f = ax_1^2 + b(x_3^2 + 2x_2x_4) + 2x_2x_3;$ | $\varphi = x_1^2 + x_3^2 + 2x_2x_4$ |
| " 5° "      | $f = 2a(x_1x_2 + x_2x_3) - x_3^2 - 2x_1x_3;$ | $\varphi = 2(x_1x_2 + x_2x_3)$      |



epperò corrispondentemente si avrà per  $\vartheta \equiv \xi, \eta^{(k)}$ :

|                                                  | 2° caso                      | 3° caso                      | 4° caso                      | 5° caso                                    |                                                          | 2° caso         | 3° caso       | 4° caso       | 5° caso                     |
|--------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------------------|
| $\frac{\partial f}{\partial \vartheta_1} \equiv$ | $a\vartheta_1$               | $\vartheta_1 - a\vartheta_2$ | $a\vartheta_1$               | $a\vartheta_2 - \vartheta_3$               | $\frac{\partial \vartheta}{\partial \vartheta_1} \equiv$ | $\vartheta_1$   | $\vartheta_2$ | $\vartheta_1$ | $\vartheta_2$               |
| $\frac{\partial f}{\partial \vartheta_2} \equiv$ | $b\vartheta_2$               | $\vartheta_2 - a\vartheta_1$ | $b\vartheta_4 + \vartheta_3$ | $a(\vartheta_1 + \vartheta_3)$             | $\frac{\partial \vartheta}{\partial \vartheta_2} \equiv$ | $\vartheta_2$   | $\vartheta_1$ | $\vartheta_4$ | $\vartheta_1 + \vartheta_3$ |
| $\frac{\partial f}{\partial \vartheta_3} \equiv$ | $\vartheta_3 - c\vartheta_4$ | $-b\vartheta_4$              | $b\vartheta_3 + \vartheta_2$ | $a\vartheta_2 + \vartheta_3 + \vartheta_1$ | $\frac{\partial \vartheta}{\partial \vartheta_3} \equiv$ | $- \vartheta_4$ | $\vartheta_4$ | $\vartheta_3$ | $\vartheta_2$               |
| $\frac{\partial f}{\partial \vartheta_4} \equiv$ | $-c\vartheta_2$              | $-b\vartheta_3$              | $b\vartheta_2$               | 0                                          | $\frac{\partial \vartheta}{\partial \vartheta_4} \equiv$ | $- \vartheta_3$ | $\vartheta_3$ | $\vartheta_2$ | 0                           |

epperò anche, per  $k = 1, \dots, 4$ :

|                         | 2° caso                                        | 3° caso                                        | 4° caso                                                          | 5° caso                                                                             |
|-------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $\xi_{11}^{(k)} \equiv$ | 0                                              | $\xi_1 \eta_2^{(k)} - \xi_2 \eta_1^{(k)}$      | 0                                                                | $\xi_3 \eta_2^{(k)} - \xi_2 \eta_3^{(k)}$                                           |
| $\xi_{21}^{(k)} \equiv$ | 0                                              | $\xi_2 \eta_1^{(k)} - \xi_1 \eta_2^{(k)}$      | $\xi_3 \eta_4^{(k)} - \xi_4 \eta_3^{(k)}$                        | 0                                                                                   |
| $\xi_{31}^{(k)} \equiv$ | $\xi_4 \eta_4^{(k)} - \xi_4 \eta_3^{(k)}$      | 0                                              | $\xi_2 \eta_4^{(k)} - \xi_4 \eta_2^{(k)}$                        | $\xi_1 \eta_2^{(k)} - \xi_1 \eta_1^{(k)} + \xi_3 \eta_1^{(k)} - \xi_2 \eta_3^{(k)}$ |
| $\xi_{41}^{(k)} \equiv$ | $c(\xi_3 \eta_3^{(k)} - \xi_2 \eta_2^{(k)})$   | 0                                              | 0                                                                | 0                                                                                   |
| $\xi_{12}^{(k)} \equiv$ | $a\xi_1 \eta_2^{(k)} - b\xi_2 \eta_1^{(k)}$    | $\xi_1 \eta_1^{(k)} - \xi_2 \eta_2^{(k)}$      | $a\xi_1 \eta_4^{(k)} - b\xi_1 \eta_3^{(k)} - \xi_1 \eta_2^{(k)}$ | $\xi_3(\eta_1^{(k)} + \eta_2^{(k)} - \xi_2 \eta_2^{(k)})$                           |
| $\xi_{22}^{(k)} \equiv$ | $(b+c)\xi_2 \eta_4^{(k)} - \xi_2 \eta_3^{(k)}$ | $\xi_2 \eta_4^{(k)} - (a-b)\xi_1 \eta_4^{(k)}$ | $\xi_3 \eta_3^{(k)} - \xi_4 \eta_2^{(k)}$                        | $\xi_2 \eta_2^{(k)} - (\xi_1 + \xi_3) \eta_1^{(k)}$                                 |
| $\xi_{32}^{(k)} \equiv$ | $\xi_3 \eta_1^{(k)} - (a+c)\xi_4 \eta_1^{(k)}$ | $(a-b)\xi_4 \eta_2^{(k)} - \xi_4 \eta_1^{(k)}$ | $(a-b)\xi_1 \eta_3^{(k)} - \xi_1 \eta_2^{(k)}$                   | $\xi_1 \eta_2^{(k)} - \xi_2 \eta_3^{(k)}$                                           |
| $\xi_{42}^{(k)} \equiv$ | $(a+c)\xi_1 \eta_3^{(k)}$                      | $\xi_1 \eta_3^{(k)} - (a-b)\xi_2 \eta_3^{(k)}$ | $(a-b)\eta_3 \xi_2^{(k)}$                                        | 0                                                                                   |
| $\xi_{13}^{(k)} \equiv$ | $(b+c)\xi_2 \eta_3^{(k)}$                      | $\xi_2 \eta_3^{(k)} - (a-b)\xi_1 \eta_3^{(k)}$ | $\xi_3 \eta_2^{(k)}$                                             | 0                                                                                   |
| $\xi_{23}^{(k)} \equiv$ | $\xi_3 \eta_3^{(k)}$                           | 0                                              | $\xi_2 \eta_2^{(k)}$                                             | 0                                                                                   |



2° Se un valore  $\lambda_0:\mu_0$  cui corrisponde o non un valore  $\sigma_0$  di  $\sigma$  è tale che per esso, insieme a  $|c_{ik}|=0$  si ha  $\frac{\partial |c_{ik}|}{\partial c_{ik}}=0$  ( $ik=12, \dots, 34$ ), allora o è assiale, con  $k=1, 2$  assi di punti uniti, l'omografia risultante dal comporre le polarità rispetto a due qualunque delle quadriche del fascio  $\lambda f + \mu g = 0$ , o una tale omografia è omologica. Qualunque sia il caso, dicendo  $m$  una retta di punti uniti, tutti i punti del piano  $P^m$  soddisfanno alla definizione data nel n. 1 della Nota I, cui soddisfanno tutti i punti di  $\Phi$ . Questa dunque si scinde in  $k$  piani ed in una superficie dell'ordine  $(5-k)$ , dotata in  $P$  di un punto  $(3-k)^{plo}$  ( $k=1, 2$ ), o diviene indeterminata.

« 7. Trascurando, dunque, i casi di degenerazione che pur presenterebbero dell'interesse, abbiamo che la superficie acquista:

« Nel caso 1.°,  $k$  altre rette

( $i=1, k=1$ ;  $i=2, 3, k=2$ ;  $i=4, k=4$ ;  $i=5, k=3$ ).

« Nel caso 6°, due rette infinitamente vicine.

« Nel caso 1.°,  $k$  rette di cui due infinitamente vicine  
( $i=7, k=3$ ;  $i=8, k=4$ ).

« Nel caso 9.° 4 rette due a due come sopra.

« 8. I casi precedenti suppongono tutti che la rete ( $\mathcal{R}$ ) non sia quella specialissima in cui esiste un tetraedro autopolare comune alle quadriche della rete. Se questo fosse il caso la superficie avrebbe per rette le sei costole di quel tetraedro. È notevole la forma semplicissima che assumono allora le formule (4') date nella Nota I, poichè si hanno rispettivamente per la superficie, e pel cono tangente al punto triplo, le equazioni

$$x_i \equiv \frac{\xi_i}{C_{ii} - \chi_{ii} x^3}, \quad x_i \equiv \xi_i (C_{ii} - \chi_{ii} x^3) \quad \left( i=1, \dots, 4; \chi_{ii} = \frac{1}{\psi_{ii}} \right).$$

**Matematica.** — *Sulle 315 coniche coordinate alla curva piana generale di 4° ordine.* Nota I. di ERNESTO PASCAL, presentata dal Socio CREMONA.

« In un lavoro da me pubblicato da poco tempo (1), io ho sviluppato i fondamenti di un metodo singolare per lo studio delle caratteristiche di genere 3 e di genere 4.

« In lavori successivi, in corso di pubblicazione presso l'Istituto Lombardo e presso gli Annali di matematica, io mi sono servito di quel metodo per lo studio della configurazione delle 27 rette della superficie di 3° ordine, e, oltre il gran numero di teoremi e di aggruppamenti nuovi da me trovati,

(1) *Rappresentazione geometrica* ecc. Annali, t. XX.

ho potuto, ciò che è forse più interessante, raccogliere ogni ricerca di quella natura sotto un punto di vista generale ed unico.

« Ora basta avere scorso i primi capitoli del lavoro succitato per avere inteso che lo studio delle caratteristiche di genere 3 e di genere 4 si correla strettamente con quello delle 28 tangenti doppie della curva piana di 4° ordine, e dei 120 piani tritangenti della sestica storta di genere 4. Ed io allora mi son proposto di studiare, in questo lavoro e nei successivi, la configurazione delle 28 tangenti doppie della  $C_4$  e quella dei 120 piani tritangenti della sestica storta. Della prima configurazione io ne considererò qui un lato nuovo non ancora studiato, e in quanto poi alla seconda non è a mia notizia che essa sia stata sinora in qualche modo studiata.

« E poichè questi altri lavori mi sembra che posseggano un interesse anche maggiore di quello che per avventura poteano avere i primi, così mi son permesso di presentarli a codesta illustre Accademia perchè li accolga benevolmente sotto i suoi auspicii.

« Naturalmente non potrò soffermarmi su molti dettagli perchè la tirannia dello spazio me lo vieta, e per la stessa ragione non potrò fermarmi a sviluppare i principj generali che andrò man mano applicando e che ho già sviluppati altrove, e quindi comincerò a scrivere immaginandomi che il lettore abbia presenti quei metodi e quel mio lavoro.

« E così in quanto alle figure sulle quali dovremo ragionare, esse sono sempre così uniformi, così semplici e così facili ad immaginarsi (otto punti congiunti a due a due con 28 rette) che potremo sempre dispensarci dall'eseguirle.

### §. 1. — Preliminari.

« Si sa che una curva di un sistema di cubiche di contatto di caratteristica dispari, è tale che per i sei punti che essa ha comuni colla quartica fondamentale, passa una conica che passa poi anche per i due punti di contatto della tangente doppia coordinata al dato sistema. Fra le curve del sistema ve ne sono alcune spezzate in tre tangenti doppie, dunque possiamo allora dire che le tangenti doppie si raccolgono a quattro a quattro in maniera che la somma delle loro caratteristiche sia zero, e che per gli otto punti di contatto passi una conica. In altri termini considerando sulla curva di 4° ordine i 56 punti di contatto delle 28 tangenti doppie, possiamo dire che essi si riuniscono ad otto ad otto esistenti su di una stessa conica, e ognuna di queste coniche corrisponderà ad una di quelle 315 *quaterne-zero* studiate da noi nel §. 8 della cit. Mem. Si ottengono dunque 315 coniche coordinate alla curva di 4° ordine, e noi vogliamo ora studiare la loro configurazione.

« È chiaro che se due di quelle coniche si incontrano sulla curva di 4° ordine, il loro punto d'incontro non sarà che uno dei 56 punti di cui si

è parlato. Noi diremo per brevità che due di quelle coniche *si incontrano* quando hanno in comune un punto della curva di 4° ordine, e quando ciò non succede le diremo *esterne* l'una all'altra. Ed è chiaro inoltre che due di quelle coniche non possono incontrarsi in uno solo dei 56 punti, ma sempre o in due o in quattro.

« Noi vogliamo cominciare a studiare *gli assiomi di coniche esterne l'una all'altra*.

« Tenendo presenti le due figure annesse allo stesso §. 8 della cit. Mem. possiamo dire che nella nostra rappresentazione delle 28 tangenti doppie, ognuna delle coniche resta rappresentata o coll'assieme di quattro rette non aventi nessun punto comune (fra gli otto punti fondamentali) o colle quattro rette di un quadrilatero chiuso.

« È facile poi vedere che il gruppo delle sostituzioni di monodromia che lasciano fissa una di queste quaterne di rette, cioè una delle 315 coniche, ha per ordine  $\frac{36.8}{315} = 9.8.8.8$ , e rispetto ad una delle coniche le altre 314 si scindono in  $24 + 128 + 162$  di cui le prime hanno 4 punti comuni (sulla curva di 4° ordine, s'intende) colla data, le seconde hanno solo due punti comuni, e le terze sono *esterne* alla data.

## §. 2. — Studio del sottogruppo di monodromia che lascia fissa una delle 315 coniche.

« Indichiamo coi numeri 1, 2, ..., 8, gli otto punti presi a fondamento della nostra rappresentazione, e consideriamo la conica rappresentata dal quadrilatero (1 2 3 4). Sappiamo che esistono sei coppie di rette le cui caratteristiche danno la stessa somma, e quindi vi saranno altre coppie di rette in tal maniera coordinate alla coppia (12) (34) o alla coppia (14) (23), e così poi altre quattro coppie coordinate a (12) (23) o (14) (34) e altre quattro coordinate finalmente a (12) (14) o (23) (34). Si ricava cioè che le altre 24 rette restanti (quando dalle 28 si tolgono quelle del quadrilatero) si separano in tre sistemi d'imprimitività che sono rispettivamente:

|       |                               |
|-------|-------------------------------|
|       | 13.24 , 56.78 , 57.68 , 58.67 |
| ..... | 15.35 , 16.36 , 17.37 , 18.38 |
|       | 25.45 , 26.46 , 27.47 , 28.48 |

« Questi tre sistemi d'imprimitività restano ciascuno fisso, se restano fisse le coppie formate colle quattro rette del quadrilatero (1 2 3 4), e queste restano fisse per le seguenti quattro sostituzioni fra i punti 1, 2, 3, 4:

$$1, (13), (24), (13)(24)$$

e allora l'ordine del sottogruppo che lascia fissi i tre sistemi d'imprimitività



sarà 3.4.8.8, e se vogliamo inoltre lasciar fissa una delle rette di un sistema, l'ordine diventa semplicemente 3.8.4 (1).

« Ora io farò vedere che se la retta da lasciar fissa è la prima del primo sistema, allora le 3.8.4 sostituzioni fra le 24 rette si possono rappresentare in una maniera semplicissima. Effettivamente le 4! sostituzioni fra i punti 5, 6, 7, 8 esterni al quadrilatero fondamentale fisso, non alterano questo quadrilatero, non scambiano fra loro i tre sistemi d'imprimitività, e non alterano la prima retta (13); e inoltre le quattro sostituzioni suindicate, fra quattro punti, neanche alterano il quadrilatero, i sistemi, e la retta, e quindi nel complesso si hanno 3.8.4 sostituzioni che apparterranno certamente al sottogruppo che si vuol considerare, e che sono semplicissimamente rappresentabili, cioè per mezzo di semplici permutazioni di alcuni degli otto punti fondamentali. Quel numero è precisamente il numero di tutte quelle da cercarsi, e quindi possiamo dire:

« Il sottogruppo (g) che lascia fissi i tre sistemi d'imprimitività e che « lascia fissa la retta (13) (o (24)) è dato dalle 4! permutazioni dei quattro « punti esterni, insieme alle 4 suindicate permutazioni dei punti 1, 2, 3, 4 ».

« Possiamo ricercare più generalmente le sostituzioni che, anzichè lasciare fissa la retta (13) e quindi (24), lasciano solo fissa la coppia (13.24) potendo scambiare fra loro le due rette della coppia. Il numero delle sostituzioni diventa allora doppio, e per trovarle tutte basterà aggiungere le stesse di prima ai prodotti di esse per un'altra sola sostituzione che produca questo effetto.

« Ricordando le cose da noi dette nel §. 23 della Mem. cit. si vede subito che una sostituzione di tal natura può definirsi come quella che muta le rette del *sistema completo*

32 . 31 . 34 . 35 . 36 . 37 . 38

rispettivamente nelle rette dell'altro

14 . 24 . 21 . 35 . 36 . 37 . 38.

« Questa sostituzione, che chiameremo  $\sigma$ , produce una permutazione abbastanza semplice fra le 24 rette. Lascia inalterate le 16 rette che congiungono i primi quattro punti cogli altri quattro, e permuta una delle 6+6 rette, che congiungono fra loro a due a due i primi quattro punti, e fra loro gli altri quattro, in quella che congiunge i due rimanenti punti pei quali essa non passa, come facilmente si può verificare. Dunque:

« il sottogruppo più ampio che lasciando fissi i tre sistemi, lascia fissa solo « una coppia del primo sistema, è formato da (g,  $\sigma$ ) ».

(1) Si può mostrare che il gruppo che lascia fisso il quadrilatero è transitivo in tutte le 24 rette restanti, e quello che lascia fissi anche i tre sistemi è transitivo nelle 8 rette di un sistema.

« Esaminando ora i gruppi così costituiti possiamo enunciare i seguenti teoremi:

1. Il gruppo che lascia fissi i tre sistemi d'imprimitività possiede una quadrupla transitività nelle quattro coppie di uno dei sistemi.

2. Il gruppo che lascia fissi i tre sistemi e una delle otto rette di un sistema, è transitivo nelle altre 6 rette dello stesso sistema, ed è anche transitivo nelle 8 rette di ciascuno degli altri sistemi.

3. Le sostituzioni che nel gruppo precedente lasciano fissa una coppia di uno degli altri due sistemi, lasciano fissa anche una coppia del terzo.

4. Se si fissano le quattro coppie di un sistema, restano ancora quattro sostituzioni possibili fra le quattro del secondo sistema; e, fissate queste, restano fissate quelle del terzo.

5. Nel medesimo gruppo del n. 2 le sostituzioni che lasciano fisse le coppie degli altri sistemi o permutano *contemporaneamente* i due elementi di ciascuna coppia del secondo sistema, o no. Così pel terzo sistema, ed indipendentemente dal sistema precedente.

### §. 3. — Coppie di coniche esterne l'una all'altra.

« Colle 24 rette restanti si possono formare 162 altre quaterne-zero.

« Esaminando il quadro dei sistemi d'imprimitività del §. 2 vediamo che si possono formare, colle rette di quel quadro, le quaterne

$$13.24.56.78$$

$$13.15.56.36$$

di cui quelle del primo tipo sono 18 e quelle del secondo sono 144.

« Una del primo tipo è composta con due coppie di un medesimo sistema d'imprimitività, e pel teorema 1) del §. preced. si ha che tutte le quaterne così formate sono da ritenersi fra loro equivalenti. Quelle del secondo tipo sono composte con due rette di un sistema e due di un altro. Per i risultati del §. precedente si ha che tutte le siffatte quaterne contenenti la retta (13) e la retta (15) sono da ritenersi fra loro equivalenti perchè il gruppo che lascia fisso (13)(15) è transitivo nelle rette (56)(57)(58): e quindi anche tutte le 144 quaterne del secondo tipo sono fra loro equivalenti.

« Possiamo dunque dire che esistono due sole specie di coppie di coniche « esterne l'una all'altra, la prima specie è rappresentata dalla coppia

$$(12.23.34.41) \quad (13.24.56.78)$$

« e la seconda specie è rappresentata da

$$(12.23.34.41) \quad (13.15.56.36).$$

« Ve ne sono rispettivamente  $\frac{315 \cdot 18}{2} = 2835$ , e  $\frac{315 \cdot 144}{2} = 22680$  di cia-

« scuna delle due specie ».

« Dobbiamo ora passare a studiare le proprietà geometriche di queste due coppie di coniche.

« Esaminando la loro formazione si trova che colle rette di cui è formata la prima si possono formare le altre quaterne

12 . 34 . 13 . 24

12 . 34 . 56 . 78

23 . 41 . 13 . 24

23 . 41 . 56 . 78

Nella seconda specie poi due rette della prima quaterna o della seconda, vengono a formare terna *pari* (v. §. 7 della Mem. cit.) con ciascuna di due sole delle rette dell'altra quaterna e terne *dispari* colle altre due rette, oppure vengono a formare terna *pari* con tutte. Propriamente, si trova che si possono costruire 16 quaterne che contengono due rette della prima data e una della seconda o viceversa. Una di queste 16 altre quaterne è, p. e.

12 . 23 . 15 . 35.

Le quarte rette di queste 16 quaterne coincidono a due a due e sono rispettivamente

35 . 16 . 78 . 24

25 . 45 . 46 . 26

e, come si vede, formano altre due quaterne costituenti a loro volta una coppia di seconda specie perchè soddisfacenti alle medesime proprietà ora indicate. Da questa nuova coppia col medesimo procedimento si giungerebbe daccapo alla coppia data, come si può verificare.

« Interpretando dunque geometricamente tutti questi risultati si ha:

« Colle 315 coniche coordinate alla curva piana di quarto ordine, si possono formare due sole specie distinte di coppie di coniche *esterne* l'una all'altra.

« Le proprietà geometriche della prima specie sono date dall'esistenza di 4 coniche (fra le 315) che incontrano in 4 punti (sulla curva del 4° ordine) ciascuna delle due date. Nella seconda specie non più sussiste questa proprietà, ma esistono invece altre 16 coniche che incontrano (sempre, s'intende, sulla curva del 4° ordine) in 4 punti una delle date e in *due* soli punti l'altra. Per gli ultimi punti *residui* di queste 16 coniche, cioè per quelli nei quali esse ancora incontrano la curva del 4° ordine, passano altre due coniche formanti una coppia della stessa specie di quella data.

« La relazione che queste due coppie hanno fra loro è reciproca ».

« In una prossima Nota esporrò all'Accademia i risultati delle mie ulteriori ricerche ».

**Fisica.** — *Sul punto critico e sui fenomeni che lo accompagnano.* Nota di GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

**Chimica.** — *Ricerche sul gruppo della canfora.* Nota di U. ALVISI, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

**Chimica.** — *Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canforico.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

**Chimica.** — *Dosamento del cromo nei prodotti siderurgici.* Nota di G. GIORGIS, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Azione degli alogeni sull'1-fenil-pirrazolo* (1). Nota di O. SEVERINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« Ho proseguito lo studio iniziato nell'anno accademico testè trascorso e pubblicato in parte nella Nota (2) presentata all'Accademia nell'agosto passato, cioè d'indagare come si comporti l'1-fenil-pirrazolo cogli alogeni sia liberi, sia sotto forma di ossiacidi al primo grado di ossidazione.

« In questa Nota rendo conto dei risultati ottenuti.

#### Azione del cloro.

« 1 grammo di 1-fenil-pirrazolo venne sospeso in 100 cc. di acqua, e nella miscela si fece gorgogliare fino a rifiuto una corrente di cloro. La reazione avviene immediatamente e si ottiene una massa solida che si sottopose alla distillazione in corrente di vapore. Tutto il pirrazolo ha reagito, ed il prodotto ottenuto si cristallizzò dall'alcole acquoso. Fonde a 74°,5-75°,5 e presenta tutti i caratteri di quello ottenuto per azione dell'ipoclorito sodico e descritto nella Nota sopracitata.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Rend. Acc. Linc. vol. I, serie 5ª, 2º sem., p. 138.

« All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1545 di sostanza richiesero cc. 8,62 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $\text{Ag NO}_3$ .

|    | trovato | calcolato per $\text{C}^8\text{H}^7\text{ClN}^2$ |
|----|---------|--------------------------------------------------|
| Cl | 19,42   | 19,88.                                           |

« Ho ottenuto lo stesso composto monoclорurato facendo agire sull'1-fenil-pirrazolo sospeso nell'acqua, contenente in soluzione idrato potassico, una corrente di cloro.

« L'1-fenil-pirrazolo monoclорurato così preparato fondeva a  $74^{\circ},5-75^{\circ},5$  ed all'analisi dava il seguente risultato:

gr. 0,1804, di sostanza richiesero cc. 10,2 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $\text{Ag NO}_3$

|    | trovato | calcolato |
|----|---------|-----------|
| Cl | 20,07   | 19,88.    |

#### Azione del bromo.

« Il bromo libero reagisce facilmente sull'1-fenil-pirrazolo ed a seconda delle quantità rispettive dei due corpi messi a reagire, si ottiene un prodotto mono-bi-trisostituito (1).

« Ho fatto reagire sull'1-fenil-pirrazolo il bromo in presenza di un alcali.

« Gr. 1,5 di pirrazolo vennero sospesi in 150 cc. di acqua contenente in soluzione gr. 1,8 di idrato potassico, ed alla miscela raffreddata ho aggiunto poco alla volta, agitando, gr. 5 di bromo, cioè la quantità corrispondente per un tribromoderivato. Avvenne immediatamente una reazione energica ed il pirrazolo si convertì in una sostanza solida.

« Il liquido sovrastante essendo colorato in rosso, ho abbandonato il tutto a sè per 24 ore, quindi riscaldai a bagno maria per fondere la sostanza solida; aggiunsi idrato potassico fino a decolorazione e distillai in corrente di vapore. Anche in questo caso tutto il pirrazolo aveva reagito. Il composto cristallino passato col vapore d'acqua venne cristallizzato ripetutamente dall'alcole acquoso: all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2124 di sostanza richiesero cc. 14,1 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $\text{Ag NO}_3$

|    | trovato | calcolato per $\text{C}^8\text{H}^6\text{Br}^2\text{N}^2$ |
|----|---------|-----------------------------------------------------------|
| Br | 53,10   | 52,98.                                                    |

« Il bibromo-fenil-pirrazolo ottenuto presenta tutti i caratteri di quello ottenuto direttamente per azione del bromo. Cristallizza in belle lamine allungate, leggermente rosee, di splendore madreperlaceo; fusibile a  $83^{\circ},5-84^{\circ}$ .

(1) Gazz. chim. ital. t. XIX, p. 128.



# Azione dello jodio.

« Lo jodio libero non reagisce sull'1-fenil-pirrazolo.

« Se una soluzione di jodio nel cloroformio si riscalda in tubo chiuso per sette ore a 100° con fenilpirrazolo, non si ha alcuna reazione. Invece in presenza di alcali avviene una reazione sebbene non completa come nel caso del bromo e del cloro.

« 1 grammo di 1-fenil-pirrazolo sospeso in 150 cc. di acqua contenente in soluzione gr. 1,20 di idrato potassico venne addizionato a freddo di una soluzione di gr. 5,5 di jodio in 30 cc. di acqua nella quale erano stati sciolti gr. 10 di joduro potassico. Dopo 24 ore la miscela si decolorò con leggero eccesso di idrato potassico e si sottopose alla distillazione in corrente di vapore.

« Dapprima passarono all'incirca i  $\frac{2}{3}$  del fenilpirrazolo inalterato, poi nella canna del refrigerante si depositarono dei cristalli. Si cambiò allora il recipiente collettore e si proseguì la distillazione.

« La sostanza cristallina raccolta si cristallizzò ripetutamente dall'alcool acquoso bollente. All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1602 di sostanza richiesero cc. 5,92 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $AgNO_3$   
ossia in 100 parti:

|   | trovato | calcolato per $C^{10}H^{10}IN^2$ |
|---|---------|----------------------------------|
| I | 46,75   | 46,93.                           |

« L'1-fenilpirrazolo monojodurato cristallizza in piccoli aghi corti, sottili, bianchi di splendore setaceo; è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo solubile nell'alcool bollente e nell'etere. Fonde alla temperatura di 76°,5.

« Dalle esperienze esposte risulta; che ad eccezione del bromo, gli altri due alogeni originano un derivato monosostituito quando reagiscono sotto forma di ipoclorito o di ipojodito sull'1-fenil-pirrazolo. In queste reazioni non si formano mai, oltre i prodotti alogeni sostituiti, composti di natura acida provenienti dall'apertura del nucleo, come nel caso del pirrolo che dà acido maleico bichlorurato.

« Ho tentato pure di avere derivati bi e trijodurati partendo dal bi e tribromo-fenil-pirrazolo, nello stesso modo che dal tetrabromopirrolo si ottenne il tetrajodopirrolo o jodolo (1).

« Riscaldando per parecchie ore, a ricadere pesi equimolecolari di bi e tribromo-fenil-pirrazolo e joduro potassico sciolti in tanto alcoole acquoso quant'è necessario per avere una soluzione completa, non si ha reazione alcuna; simil-

(1) Berl. Bericht. t. XX e, p. 123,

mente si riottengono le due sostanze inalterate se la soluzione viene riscaldata per 8 ore in tubo chiuso a 180°-200°.

« Nè fui più fortunato adoperando joduro mercurico: tanto in soluzione nell'alcole etilico, quanto nell'alcole metilico, dove il sale sarebbe stato più dissociato, e riscaldando per 8 ore a 180°-200° in tubo chiuso non ebbi accenno di reazione ».

**Chimica-fisica.** — *Sul potere rifrangente del fosforo. I. Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti.* Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Geologia.** — *Terreni cristallini e paleozoici della Corsica.* Nota del prof. CARLO DE-STEFANI, presentata dal Socio STRUEVER.

« Per paragonare i terreni della Corsica con quelli sardi e per studiarne i terreni secondari, mi recai di nuovo in quell'isola per qualche settimana con alcuni scolari ed amici. Non trovai quella messe di fatti importanti che avevo notati in Sardegna ed i risultati delle mie osservazioni furono alquanto diversi da quelli che mi aspettavo.

« La Sardegna è come costituita dalla riunione di tre isole principali, che sono le Turre, il Sulcis coll'Iglesiente, e la regione orientale, la più importante, dalla Gallura al Capo Carbonara. La Corsica ha semplicità molto maggiore, benchè pur essa costituita da almeno tre isole cristalline strettamente addossate e non separate da terreni terziari recenti come quelle di Sardegna. Quelle tre zone sono: la regione occidentale e principale dell'isola, dall'Isola Rossa a Bonifacio; la regione orientale dal Golo a Prunelli, separata dalla prima mediante uno strettissimo e compresso sinclinale di rocce secondarie, ed il Capo Corso. Esaminando le stratificazioni per ampio tratto intorno al Golo e nei Monti di San Fiorenzo si osserva la direzione degli strati, perpendicolare al meridiano, che separa il Capo Corso dai terreni cristallini più meridionali.

« **GRANITITI.** La roccia più antica dell'isola è la granitite o granito biotitico. Essa forma tutta la regione occidentale e principale dell'isola nella continuazione immediata della Gallura; è una delle più estese masse granitiche conosciute, ed i confini, anche de' lembi secondari, sono bene indicati nella Carta geologica di Francia. Mancano ordinariamente, ma non sempre, tracce di stratificazione; le alterazioni sono frequentissime: la roccia, di composizione

normale, è molto uniforme, con la solita struttura a volte quasi microcristallina, a volte anche porfiroide; è quella medesima della Sardegna, di tutto l'Arcipelago toscano contiguo (Elba, Giglio, Montecristo), di Gavorrano e di Campiglia in Toscana, di Calabria e dei Monti Perolitani e delle Alpi centrali.

« A volte si ha un granito anfibolico ch'io ho trovato nei dintorni di Isola Rossa. Abbondante solo nei Monti di San Fiorenzo, nel Deserto degli Agriati e nelle zone più recenti, è la Sienite. Frequente quasi in tutti i luoghi ove è granito, però mai proprio abbondante, è la Diorite, non quarzifera o quarzifera, talora afanitica, o microcristallina, o porfiroide. Rarissima a Santa Lucia di Tallano ed in pochi altri punti è la ben nota Diorite orbicolare, o Corsite, o Napoleonite, contenente pure Ipersteno. Nelle valli della Restonica e del Tavignano ho trovato quella curiosa varietà di Diorite quarzifera porfiroide, con Quarzo, Feldspato, Anfibolo, Augite, Mica, spesso alterati, spersi in una massa fondamentale granulosa, allotriomorfa, di Quarzo e Feldspato, che si conosceva soltanto in Calabria. Queste Dioriti concomitanti il granito sono le stesse della Sardegna. Scarsissime sono le Granuliti o Graniti muscovitici, come quelli di Calabria, di Sardegna, dell'Elba, sotto forma di Apliti nella Granitite.

« PORFIDO QUARZIFERO. Frequente in Corsica, più assai che in Sardegna, in mezzo al granito e non di rado simulante banchi perfettamente regolari, è il Porfido quarzifero ordinariamente rossastro. È il Granofiro del Rosenbusch e la Micropegmatite del M. Lévy, con Quarzo assai prevalente ed Ortose i quali formano aggregati regolarmente distribuiti, si intrecciano nei modi più diversi e si includono reciprocamente. Il più spesso non vi ha massa fondamentale apparente; tra i componenti accessori è raro il Plagioclasio e rara la Biotite alterata in Clorite verde scura. Vi sono pure inclusioni di Magnetite o Ilmenite, di Zircone e di Rutilo. La struttura è frequentemente pegmatoide; meno frequente è la grana criptocristallina. Si ha pure passaggio al Felsofiro. Abbondantissima è la silice idrata, che dà spesso alla roccia una fallace apparenza di Vitrofiro o *Pechstein*.

« Il medesimo Porfido che si trova in mezzo al granito apparisce con grandissima estensione sopra di esso nella regione nord-ovest dell'isola tra Calvi e Piana, nelle pendici del M. Cinto: la sua estremità più settentrionale, non ancora indicata nelle Carte, è alle Isole rosse presso la cittadina omonima. Alla sua estrema durezza e resistenza agli agenti atmosferici si deve il fatto che la massima elevazione verticale dell'isola, il Monte Cinto (2710 m.), e le massime sporgenze orizzontali nel mare ad ovest sono costituite da rocce porfiriche. Il Porfido è accompagnato da masse così ricche di silice, che sembrerebbero a dirittura formate da Quarziti sedimentarie: esso è ben distinto nella Carta della Francia; ma il colore delle *Microgranuliti* dovrebbe essere sostituito al colore ed alla denominazione di Porfidi

petrosilicei; perciò pure credo non si possa fare il paragone coi porfidi veramente petrosilicei del Carbonifero di Sardegna.

« Con questi Porfidi quarziferi e colle Granititi cessano le analogie colla Sardegna. Ritengo che in Corsica sia una grande interruzione nei terreni azoici, fra quelli granitici più antichi e quelli più recenti che or ora vedremo. Infatti dei Micaschisti e dei *Gneiss* antichi della Calabria e delle Alpi sono appena pochi strati rinchiusi nella zona porfirica più elevata; mancano le Dioriti con grossi ed abbondanti cristalli di Orneblenda di Calabria, di Savona e del Biellese; come non ho trovato le Tonaliti di Calabria e dell'Adamello, rocce le quali sembrano in parte attribuibili a zone cristalline più recenti del granito centrale.

« GRANITITE E GNEISS CLORITICI. Sopra il Granito, nei dintorni di Belgodere, nella regione centrale dell'isola da Francardo sul Golo a torrente Traeo, e nei monti a ponente di San Fiorenzo, come pure, come roccia centrale, nel Capo Corso tra Bastia e San Fiorenzo, compariscono un Granito ed un *Gneiss* molto alterati, nei quali al Quarzo per lo più in grani scuri, ed ai Feldspati, si aggiunge la Biotite, raramente ben conservata, il più spesso alterata in Clorite od in piccole e rare squammette di Mica bianca ed accompagnata da abbondante Epidoto. La Clorite, sempre presente, dà alla roccia color verde; la grana è spesso minutissima. La stratificazione è il più spesso molto apparente onde si ha un vero *Gneiss* il quale, talvolta, quando ha struttura microcristallina, somiglia ai *Gneiss* detti *Apenninite*, comuni in vari terreni. Vi sono pure banchi di Cloroschisto compatto di Cloro-micaschisto con quarzo, clorite e mica chiara.

« Questa roccia, ben delimitata nella Carta geologica della Francia, ma impropriamente unita alle *Granuliti*, è completamente corrispondente a quei Graniti e *Gneiss* verdi che nell'Appennino Savonese ricoprono i Micaschisti e le Anfiboliti antiche, i quali dal Gastaldi furono confusi, col nome di *Apenninite* con altre rocce più recenti, e che prima, come le descrisse rocce della Corsica, avevano avuto il nome improprio di Protegino.

« Mancano rocce analoghe in Sardegna, Sicilia, Calabria e Toscana, e pel momento non le conosco in altri luoghi delle Alpi.

« ZONA SUPERIORE DEI SCHISTI CRISTALLINI. Le analogie cessate colla Sardegna seguitano ancora strettissime col l'Appennino Savonese e colle Alpi Marittime.

« Il Capo Corso e quasi tutta la regione orientale dell'isola sono costituiti da questa più recente e svariaticissima zona di schisti cristallini. Comune è il Micaschisto con Mica bianca, facente passaggio a Quarzite però sempre più o meno fornita di Mica; raro è il *Gneiss* verde cloritico simile a quello della zona precedente ed alla così detta *Apenninite*. Ben più estesi sono gli schisti verdi nei quali si trovano promiscuamente i più svariati mi-



nerali, provenienti spesso dall'alterazione di Diabasi o di Dioriti; come il Quarzo, il Plagioclasio, l'Orneblenda, il Glaacofane trovato dal Busatti, l'Epidoto, la Clorite, lo Sfeno, il Rutilo e raramente la Mica. Questi schisti sono gli stessi delle Ovarditi e di quegli schisti cloritici, epidotici, anfibolici, dei Grigion, ai quali il Rolle dette i nomi più diversi. Con queste Anfiboliti è sovente una vera Diorite variolitica. Qua e là, in moltissimi punti, imperfettamente indicati per la difficoltà del rilevamento, nelle Carte esistenti, alternano Serpentine enstatitiche e Gabbri, con filoni di solfuri di rame, a volte accompagnati da Diabasi.

« Sono queste le rocce opportunamente indicate nella Carta della Francia come Schisti cloritici e sericitici e Micaschisti e come Dioriti, diabasi, gabbri, serpentine anteriori al Permiano; solo meno conveniente è la separazione di alcuni pochi lembi come « serpentine permiane » (1).

« Alternano in moltissimi punti dei Cipollini micacei o cloritici e dei Calcarei cristallini. Calcarei cristallini ma puri, come Bardiglio, formano poi estesamente la parte superiore della serie, così in tutto il Capo Corso, dove sono più cristallini, come nei dintorni di Corte, sulla sinistra del Golo, nei monti di Piedicorte e di Campile. Sono questi i calcarei indicati nella solita carta come Carbonifero superiore e medio; ma dessi sono più antichi d'ogni terreno fossilifero e sono d'accordo col Depéret nell'unirli alla zona degli schisti cristallini. Tutte queste rocce mancano in Sardegna, in Calabria ed in Sicilia e secondo me pure in Toscana, quantunque alcune delle rocce più antiche dell'Elba abbiano qualche analogia. Sono poi identiche in tutto e per tutto, litologicamente e per posizione stratigrafica, a quelle tanto estese nell'Appennino Savonese, nelle Alpi Marittime ed in tutte le Alpi Occidentali.

« TERRENI PALEOZOICI. Di terreni Cambriani non ho trovato traccia in Corsica; i terreni dei dintorni di Corte e di Campile segnati come tali nella carta della Francia appartengono ad altra età. Mi sembra poco probabile che il Cambriano si abbia a trovare in avvenire, anche perchè le Quarziti ed i Calcarei di quell'età, così caratteristici della Sardegna, si trovano in quest' isola, nell' Iglesiente, in un gruppo affatto speciale, indipendente dai Graniti, lontano dalla Corsica, ed in rapporto piuttosto con regioni, più lontane, della Spagna.

« Neppure mi è riuscito trovare strati siluriani; ma pelle analogie litologiche col Siluriano inferiore di Sardegna e per qualche traccia di materie piritizzate, ocracee, potrebbero appartenere a quel piano alcuni schisti, alti pochi metri, che si trovano qua e là, isolati, sotto l'Infralias, tra Corte e Soveria. Però non ho visitato, perchè non era mio proposito, la regione occi-

(1) Insieme con l'Hollande sono stato dei primi a riconoscere, fin dalla escursione fatta nel 1874, che questi terreni della Corsica, riguardati anteriormente come cretacci metamorfici, erano primari (C. De-Stefani, *Geologia del Monte Pisano*. Mem. R. Com. geol. vol. III, parte I, 1876, p. 150, 151).



dentale fra l'Argentella e Piana, dove è a credere che si possa trovare qualche terreno paleozoico, preso, per via di strette pieghe, in mezzo ai porfidi antichissimi.

« In questa regione, al Capitello, indicano calcari con *Spirifer* e *Chonetes* determinati dal De Verneuil ed attribuiti al Carbonifero. Credo possano rispondere al Carbonifero inferiore, e non hanno analogie nella penisola italiana, bensì solo nelle regioni occidentali, in Francia nell'altipiano centrale e altrove. Nei dintorni di Girolata e Osani si trovano pure strati carboniosi già indicati dal Pareto nel 1845, con *Neuropteris* e *Sphenopteris*; prima di determinare se appartengano al Carbonifero superiore o medio occorrerebbero altri fossili.

« Nella regione settentrionale dell'isola, dal Macinaggio alla Giraglia, ed in quella centrale in lembi lungo il Tavignano poco a valle di Corte e più estesamente nella vallata del Golo, dal torrentello d'Ellerato poco a monte del Caporalino, fino assai oltre Francardo, quindi verso la valle dell'Ostriconi, ho trovato una puddinga compattissima a grana minuta, con arenaria, avente dovunque aspetto singolarmente uniforme. Secondo gli autori questa si troverebbe anche attorno all'Asinao. La puddinga è bigia, cinerea o scura e costituita da grani di Quarzo vitreo, biancastro, talora scuro, e di feldspati, spesso caolinizzati, del diametro di 1 a 2 mill., raramente di 5 o 6, con rarissimi frammenti di Biotite. Essa fu attribuita all'Eocene, ma sicuramente è più antica de' terreni mesozoici e quantunque arenarie molto simili alternino nell'Infralias e perfino nel Giura, pur la massa inferiore la ritengo paleozoica e probabilmente carbonifera. In qualche punto alterna con calcari e con scisti scuri e nel torrente sotto la stazione di Omessa vi ho ritrovato impronte del passaggio di anellidi di parecchie specie, assai ben distinte, le quali di per se non bastano a determinare un terreno, poichè se ne trovano dal Cambriano al Terziario, ma preannunziano l'esistenza di altri fossili più utili ».

## MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

G. DE ANGELIS. *Gli Antozoi terziari della collezione Michelotti*, presentata dal Socio STRUEVER.

## RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio BLASERNA, relatore, a nome anche del Socio LORENZONI, legge una Relazione sulla Memoria compilata dal dott. V. REINA, e intitolata: *Sulla lunghezza del pendolo a secondi in Roma. Esperienze eseguite dai*

*professori G. Pisati ed E. Pucci*, proponendo l'inserzione del lavoro negli Atti dell'Accademia.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il PRESIDENTE ricorda le perdite fatte dall'Accademia, durante le ferie accademiche, nelle persone del Socio nazionale ENRICO BETTI e dei Corrispondenti RICCARDO DE PAOLIS e FELICE GIORDANO.

Lo stesso PRESIDENTE dà comunicazione della seguente proposta, fatta in nome proprio e dei Soci BELTRAMI, BLASERNA, CERRUTI e CREMONA.

« I sottoscritti propongono che l'Accademia promuova una edizione di « tutti i lavori scientifici del compianto collega Betti, convinti che questo sia « il modo migliore di onorarne la memoria, recando nel medesimo tempo un « insigne beneficio agli studi ed agli studiosi ».

Questa proposta, messa ai voti, è approvata dalla Classe all'unanimità.

Il Socio CREMONA fa omaggio, a nome dell'autore, di una pubblicazione del Corrispondente SEGRE, contenente alcuni: *Cenni biografici su* Riccardo De Paolis, ed accompagna la presentazione del libro colle seguenti parole:

« Ho l'onore di presentare, a nome dell'autore in omaggio a quest'Accademia, i cenni biografici che un nostro Socio Corrispondente, il prof. Corrado Segre, scrisse intorno ad un altro Socio Riccardo De Paolis, immaturamente rapito alla vita ed agli studi.

« Questi cenni meritano tutta la nostra attenzione, perchè in essi l'egregio autore ha saputo, con cuore d'amico e con mente di scienziato, mettere in evidenza non solo le rare qualità morali del De Paolis, ma eziandio la forza dell'ingegno di lui e la grandezza de' servizi ch'egli, in una vita così breve, già aveva saputo rendere alla scienza da esso prediletta.

« Il De Paolis aveva applicato tutto sè stesso alla risoluzione di un difficilissimo e importantissimo problema: quello di emancipare la geometria da ogni sussidio o postulato dell'analisi matematica. Egli pervenne alla convinzione d'aver risoluto il problema e sperò di ottenere il gran premio Reale per la matematica. Io m'addoloro che la sua speranza sia rimasta delusa. Le lettere del De Paolis riferite dal Segre mostrano che quegli aveva nella sua mente compiuto il lavoro; ma per tradurlo in iscritto e mandarlo al concorso, dovette affaticarsi così intensamente che vi perdè la salute, affranto

da una di quelle malattie che non perdonano e che in breve doveva condurlo alla tomba. E ancora egli non giunse in tempo a presentare il lavoro completo, che senza dubbio avrebbe vinto la corona.

« La Commissione esaminatrice ebbe a giudicare le sole parti presentate le quali comprendevano i nuovi metodi; epperò dovette sospendere il suo giudizio, augurando che il De Paolis ripresentasse il suo lavoro al concorso prorogato, dopo avervi aggiunte quelle applicazioni che sole, secondo noi, potevano dare ai metodi il loro giusto valore. Il povero De Paolis non si ripresentò al concorso; ma preferì pubblicare separatamente le varie parti della sua grande Memoria. La prima parte uscì nei volumi della Società dei XL; la seconda in quelli dell'Accademia delle scienze di Torino; il resto è ancora inedito e solo in parte tradotto in manoscritto.

« Una stessa causa gli tolse l'onore del premio, la salute, la vita! Ma speriamo che gli amici, e primo tra essi il valoroso Segre, riescano a trarre dalle carte e dalle lettere del De Paolis il compimento dell'insigne lavoro.

« Intanto egli ha lasciato ai giovani un esempio solenne di devozione alla scienza ed alla scuola! »

Il PRESIDENTE dà partecipazione dei ringraziamenti che vennero inviati all'Accademia dai Soci di nomina recente: FERRARIS, FOÀ, LORENZONI, Soci nazionali; NACCARI, OEHL, Corrispondenti; HEIDENHAIN, HERTZ, LÉAUTÉ, LIE, SCHIFF, Soci stranieri.

Lo stesso PRESIDENTE aggiunge che a rappresentare l'Accademia alle onoranze che saranno rese in questi giorni in Padova a GALILEO GALILEI, vennero delegati i Soci: LORENZONI, BONATELLI, DE LEVA e TEZA.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario BLASERNA presenta le numerose pubblicazioni giunte in dono durante le ferie accademiche, richiamando l'attenzione della Classe su quelle inviate dai Soci: LUCIANI, ARCANGELI, RICCÒ, DAUBRÉE, POINCARÉ, VIRCHOW, e dai professori: CORRADI, DE TONI, SACCARDO, FISCHER, LUBBOCK, SALMÜLLER e VON HEYDEN. Di queste pubblicazioni è dato l'elenco nel *Bullettino bibliografico* attuale e in quelli già pubblicati.

Lo stesso SEGRETARIO presenta inoltre due volumi delle opere di W. WEBER, pubblicate dall'Accademia delle scienze di Gottinga, e il fascicolo 2°, inviato dal principe ALBERTO I DI MONACO, contenente i *Risultati delle campagne scientifiche compiute col yacht « Hirondelle »*.

Il Socio CAPELLINI fa omaggio della sua pubblicazione intitolata: *Gerolamo Guidoni di Vernazza e le sue scoperte geologiche in Liguria e in Toscana*, e ne parla.

Il Socio CERRUTI offre il lavoro a stampa del prof. Caldarera: *Primi fondamenti della geometria del piano*.

Il Socio GOLGI fa omaggio di due pubblicazioni del prof. Brunetti, intitolate: *La tannizzazione dei tessuti animali* — *Sull'organo regolatore la nutrizione del cuore*.

## CONCORSI A PREMI

Il Segretario BLASERNA dà comunicazione dei seguenti temi messi a concorso dal R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti.

### Premi della fondazione Querini-Stampalia 1888.

Fare uno studio litologico, mineralogico e chimico dei materiali pietrosi, sabbiosi, terrosi e salini, che uno dei principali fiumi del Veneto, nelle diverse condizioni di piena, di magra e di media, porta fuori dalle valli alpine e depone a diverse distanze dal piede delle alpi e fino al mare. Ed applicazione di questo studio a quello delle alluvioni antiche e moderne della pianura veneta ed ai cambiamenti di posto, che possono essere avvenuti in epoche preistoriche e storiche nell'alveo di detto fiume.

Tempo utile 31 dicembre 1893. Il premio è d'italiane lire 3000.

Si domanda un compendio di storia delle matematiche, corredato da una Crestomazia matematica, contenente estratti delle opere matematiche dell'antichità, del medio evo, del rinascimento e dei tempi moderni sino a Gauss inclusivamente. Di questi estratti basterà che, oltre all'autore, al titolo dell'opera ed all'estensione, sia indicata la edizione. Il concorrente poi dovrà, per ogni squarcio, indicare i motivi, pei quali si è trovato indotto ad accoglierlo nella Crestomazia.

Tempo utile 31 dicembre 1893. Il premio è d'italiane lire 3000.

### Premio di fondazione Balbi-Valier.

È aperto il concorso al premio d'italiane lire 3000 all'italiano « che avrà fatto progredire nel biennio 1892-93 le scienze mediche e chirurgiche, sia colla invenzione di qualche strumento o di qualche ritrovato, che valga a lenire le umane sofferenze, sia « pubblicando qualche opera di sommo pregio ».

Tempo utile 31 dicembre 1893.

## CORRISPONDENZA

Il Segretario BLASERNA pone a disposizione dei Soci le schede di sottoscrizione, inviate dalla Presidenza del Congresso medico internazionale che avrà luogo nel maggio del 1893 in Roma.

Lo stesso SEGRETARIO dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute :

La Società Reale di Edinburgo ; la Società di scienze naturali di Emden ; le Società filosofiche di Cambridge e di Filadelfia ; la Società geografica del Cairo ; il Museo di geologia pratica di Londra ; il Comitato geologico di Pietroburgo ; l'Istituto Teyler di Harlem.

Annunciano l'invio delle proprie pubblicazioni :

La Società italiana delle scienze di Roma ; il R. Istituto di studi superiori di Firenze ; la Scuola politecnica di Delft ; l'Ufficio per la misura del grado e l'Osservatorio di Vienna.

## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*presentate nella seduta del 4 dicembre 1892.*

*Albert I<sup>er</sup>* (le prince de Monaco). — Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son Yacht. Fasc. II. Contribution à l'étude des Spongiaires de l'Atlantique Nord, par E. Topsent. Monaco, 1892. 4°.

*Id.* — Sur une nouvelle carte de l'Atlantique Nord. Paris, 1892. 4°.

*Arcangeli A.* — Altre notizie sulla cultura del *Cynomorium Coccineum*. Firenze, 1892. 8°.

*Id.* — Sopra al castagno d'India già esistente all'ingresso dell'Orto Pisano. Firenze, 1892. 8°.

*Id.* — Sul *Narcissus Puccinellii* Parl. Pisa, 1892. 8°.

*Albanese E.* — Tavole statistiche della Clinica Chirurgica di Palermo dal 1° marzo 1868 al 31 ottobre 1889. Palermo, 1892. 4°.

*Brunetti L.* — 1. La tannizzazione dei tessuti animali. — 2. Sull'organo regolatore la nutrizione del cuore. Siena, 1891/92. 8°.

*Caldarera F.* — Primi fondamenti della geometria del piano. Palermo, 1891. 8°.



- Capellini G.* — Res ligusticae XX. — Girolamo Guidoni di Vernazza e le sue scoperte geologiche in Liguria e in Toscana. Genova, 1892. 8°.
- Catalogus alphabeticus librorum qui in Bibliotheca speculae imp. literarum Universitatis petropolitanae asservantur.* Petropoli, 1888. 8°.
- Corradi A.* — Annali delle epidemie occorse in Italia dalle prime Memorie fino al 1850. Vol. VII. Append. 1, 2. Bologna, 1892. 4°.
- Id.* — Donde la parola « Calamita » ? Milano, 1892. 4°.
- Cossa A.* — Sopra una nuova serie di combinazioni basiche del platino. Torino, 1892. 8°.
- Daubrée A.* — Application de la méthode expérimentale au rôle possible des gaz souterrains dans l'histoire des montagnes volcaniques. Paris, 1892. 8°.
- Id.* — Recherches expérimentales sur le rôle possible des gaz à hautes températures doués de très fortes pressions et animés d'un mouvement fort rapide dans divers phénomènes géologiques. Paris, 1892. 8°.
- Fischer Th.* — Das Halbinselland Italien. Eine länderkundliche Skizze. Prag, 1892. 4°.
- Grant R.* — Second Glasgow Catalogue of 2156 Stars for the epoch 1890 ecc. Glasgow, 1892. 4°.
- Lubbock S. J. B.* — A contribution to our knowledge of seedlings. Vol. I, II. London, 1892. 8°.
- Luciani L.* — Das Kleinhirn. Deutsche Aug. v. M. A. Fränkel. Leipzig, 1892. 8°.
- Macfarlane R.* — Principles of the Algebra of Physics. Salem, 1891. 8°.
- Poincaré H.* — Théorie mathématique de la lumière. T. II. Paris, 1892. 8°.
- Ponta M. G.* — Dell'età che in sua persona Dante raffigura nella Divina Commedia. Studio pubblicato per cura di C. Gioia. Torino, 1891. 8°.
- Id.* — Due studi danteschi pubblicati per cura di G. Gioia. Roma, 1890. 8°.
- Id.* — Orologio dantesco e tavola cosmografica per cura di G. Gioia. Città di Castello, 1892. 8°.
- Publicationen der v. Kuffner'schen Sternwarte in Wien (Ottakring).* Bd. II. Wien, 1892. 4°.
- Ricciò A.* — L'eruzione dell'Etna. Roma, 1892. 8°.
- Id.* — Éruption de l'Etna de 1892. Paris, 1892. 4°.
- Id.* — Der gegenwärtige Ausbruch des Aetna. Uebers. v. Spies. Berlin, 1892. 8°.
- Id.* — Das Observatorium zu Catania und die Station auf dem Aetna. Ueb. v. Spies. S. I. e a. 8°.
- Id.* — Taches solaires et perturbations magnétiques en 1892. Paris, 4°.
- Schram R.* — Die Zeitreform in Belgien. Wien, 1892. 8°.
- Segre C.* — Riccado de Paolis. Cenni biografici. Palermo, 1892. 8°.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

---

*Seduta del 18 dicembre 1892.*

F. BRIOSCHI Presidente

---

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Storia della scienza.** — *Sul valore filosofico degli scritti di Galileo Galilei.* Nota del Socio G. CANTONI.

« In questi giorni ne' quali, presso l'Ateneo di Padova, si tennero ad onoranza del sommo Galilei alcune pubbliche conferenze pel ben meritato ricordo di chi, può dirsi, il fondatore del metodo sperimentale, che oggi tiene così larga parte nei pubblici insegnamenti, io mi permetto di riassumere qui, a brevi tratti, i titoli precipui di gloria che noi dobbiamo, pur oggi, riconoscere nel grande Pisano.

« Gli ingegni umani più elevati e vigorosi, ben si distinguono per ciò che le opere loro, col volgere degli anni, anzichè andar menomando nell'opinione delle persone più dotte, vengono invece meglio stimate col progredire delle umane cognizioni.

« Ed invero sebbene la educazione del Galilei venne fatta ben più su le opere di Euclide e di Archimede, che non su quelle di Platone e di Aristotile, egli però seppe trarre dal suo sagace intelletto quei principi elevati, che tuttodi reggono la filosofia naturale. Vero è che molti storici delle scienze fisiche pongono il Galileo quale il fondatore del metodo sperimentale, atteso il pregio grandissimo de' suoi trovati su le leggi dinamiche de' gravi; mentre che, a mio credere, egli va considerato, con ben più di ragione, come il fondatore del *metodo scientifico compiuto*, il quale, procedendo non solo per

induzione, ma ancora per deduzione, condusse il Galilei ad aprire alla scienza orizzonti ben più larghi e proficui che non siasi ottenuto dall'inglese Francesco Bacone, e più dal francese Renato Descartes, il quale nel suo *Discours sur la méthode*, sebbene svolga concetti assai pregevoli, questi però, per la loro indole troppo generica, lasciano presumere assai più di quello che possano dare nel fatto. Ed invero nella sua opera *Principia Philosophiae*, edita nel 1644, due anni dopo la morte di Galileo, il Cartesio trattò con acutezza, ma pur con iscarso profitto per la filosofia naturale, la questione su le qualità essenziali della materia, poichè avendole egli risolte tutte nella estensione, non seppe di poi distinguere *materia* da *spazio*; così che fu costretto a ricorrere all'intervento di una forza sovranaturale per produrre e per conservare il moto in una materia, supposta di per sè priva d'ogni efficacia.

« Tornando ora al nostro filosofo, al Galilei, dobbiamo dire che sino dai primi anni in cui tenne lezioni nella Facoltà di Pisa, si accinse, con rara sagacia, a determinare ed a dimostrare le leggi proprie del moto dei gravi cadenti, notando la logica contraddizione implicita nell'antica tesi di Aristotele, che cioè la velocità dei singoli gravi cadenti fosse proporzionale ai rispettivi loro pesi; poichè, in tal caso, mal si comprenderebbe come mai, unendo insieme più corpi di piccol peso, potessero acquistare una velocità proporzionatamente maggiore. E qui non occorre ricordare com'egli poneva in evidenza l'erroneità del predetto asserto, colle ben note sue esperienze fatte dalla Torre di Pisa, per mostrare che, all'opposto, palle di ben diversa natura e peso percorrevano pressochè in egual tempo tutta l'altezza di caduta. E meglio ancora dimostrò che palle di ben differente densità, uguali però in volume, e sospese a fili di uguale lunghezza, a modo di altrettanti pendoli, compivano lo stesso numero di oscillazioni in eguali tempi.

« E per determinare poi quale fosse la natura del moto di caduta de' gravi, ch'egli suppose dover essere equabilmente accelerato, si giovò d'un *piano inclinato* <sup>(1)</sup>, per modo che potè verificare che appunto gli spazi percorsi nei tempi successivi dal grave discendente pel piano inclinato, corrispondevano rispettivamente ai quadrati dei tempi medesimi. E così egli venne collegando il metodo sperimentale col razionale, pel quale convien prima concepire una ipotesi su dati principî razionali, per verificare poi se essa conduca a risultanze confermate da svariate esperienze. Il che avvalorò anche il principio metodico che le leggi naturali devono rispondere a leggi speculative, dedotte queste da considerazioni puramente matematiche. E così appunto avvenne anche

(1) Così si dice comunemente; laddove Galileo si valse di un canale semicilindrico, disposto per modo che l'asse suo fosse inclinato all'orizzonte ed entro il quale poi lasciava scendere una sfera ben levigata di avorio, il cui diametro era di pochissimo minore di quello del canale stesso; sul margine di questo erano segnate alcune divisioni fra loro equidistanti, le quali servivano a determinare gli spazi percorsi man mano dal centro della palla discendente nei singoli tempi indicati dalle oscillazioni di un pendolo.

per la ipotesi felicissima del Newton sulla gravitazione universale, che egli seppe dedurre dalle leggi empiriche di Keplero, e che poi venne ampiamente svolta dal Laplace nella memorabile sua *Meccanica celeste*.

« Poichè l'ingegno robusto del Galilei sempre si preoccupava di subordinare alle leggi meccaniche la interpretazione dei varî fenomeni fisici da lui studiati; ed in tal modo egli giunse a gettare una luce novella su molti fatti fisici. E così appunto la rigorosa dichiarazione da lui data di uno dei principî fondamentali della meccanica, quello cioè della composizione dei movimenti, o meglio « della indipendente coesistenza di più moti in un medesimo mobile » lo trasse a questa importante deduzione che, qualora ad un mobile si imprima, sia contemporaneamente, sia successivamente parecchi moti, tuttochè differenti fra loro, per direzione, per grado e per legge di velocità, ognuno di questi si compie integralmente, e col proprio modo di efficienza, come se esso si verificasse da solo in tal mobile. Similmente il Galilei determinò il cammino seguito da un grave lanciato con una direzione obliqua all'orizzonte, componendo insieme un moto equabile, corrispondente alla iniziale velocità di proiezione, col moto equabilmente vario, dovuto alla gravità.

« Appare quindi chiaro che il Galileo avea ben compreso la connessione intima del principio della composizione dei moti, con quello della conservazione ed indefettibilità degli impulsi scambievoli, verificantisi nella materia dei corpi, il quale è pur uno dei principî della moderna filosofia naturale. Anzi egli dimostrò altresì quali utili uffici possano prestare le differenti macchine semplici, le quali servono a mutare la direzione, o il verso d'azione di una forza, rispetto a quello del moto della forza stessa; come accade colla puleggia. Osserva egli poi che, mercè la leva, l'argano nella ruota, le taglie e la vite possiamo muovere in ascesa un rilevante peso, mercè un peso motore le tante volte minore, al quale s'imprima una velocità d'altrettanto maggiore di quella che assumerà il peso resistente. E quì vogliamo ricordare che già il Lagrange avvertì come il nostro Galileo intravide abbastanza chiaro il principio delle *velocità virtuali*, del quale si valsero alcuni celebri meccanici moderni per determinare le condizioni di equilibrio e di moto di qualunque macchina semplice o composta che sia. Un altro importante titolo di gloria scientifica per Galilei, rilevato già dal nostro Mossotti, consiste nella soluzione sperimentale ch'egli diede al problema della forza della percossa, mercè una lunga leva girevole attorno al suo punto di mezzo, ai cui estremi si applicano due secchie. Per mezzo di siffatta esperienza si giunge a questa importante deduzione: che la forza ed il momento della percossa, equivaler devono al momento ed al peso di quella quantità d'acqua, che sta in cammino fra le due secchie, sebbene questa non gravi su di esso colla sua massa. Anzi con co-desta esperienza, non solo mostrò qual rapporto sussister debba fra l'impeto di gravità di un corpo cadente e la lunghezza del cammino da esso veramente percorso per acquistare la velocità corrispondente all'impeto stesso; ma sug-



gerì altresì una facile applicazione di tal principio alla misura della varia velocità, che l'acqua acquista effluendo da pertugi praticati in un vaso a differenti profondità dalla superficie libera del liquido nel vaso stesso; siccome fu poi sperimentalmente dimostrato dal Torricelli. Anzi per tal modo, io penso, che si possano razionalmente dimostrare tutte le proposizioni dell'idrostatica, subordinandole a quelle dell'idrodinamica.

« Ma pure in questo ordine di considerazioni, strettamente meccaniche, connesse però sempre coi principii della filosofia così razionale, come matematica, il titolo di gloria più splendido per Galileo, a mio vedere, sta nella sottile ed intangibile distinzione, che egli seppe porre tra le proprietà obbiettive dei corpi, considerati in loro stessi, e le qualità soggettive che vengono dal nostro pensiero attribuite ai corpi, solo in base al particolar modo di operare dei diversi organi dei nostri sensi. Anche il Descartes ammise una grande importanza in una distinzione così fatta; che però il filosofo francese, speculando sulle qualità dei corpi in modo ancor troppo consono alle dottrine scolastiche, cioè distinguendo le qualità essenziali dei corpi dalle contingenti, pensò di ridurre le prime alla sola estensione, la quale per sè è di nessuna efficacia, non curandosi dei due elementi veri d'ogni azione naturale, o, come diciamo, d'ogni potenza fisica; cioè di una data quantità di materia, dotata di una determinata velocità. Poichè materia e moto sono tra loro inscindibili, così in natura come nella ragione nostra, e formano insieme la realtà di tutti i fenomeni, meccanici e fisici, della quale si occupa la scienza naturale. E appunto il filosofo italiano, pur in questa quistione, manifestò un ingegno più poderoso, e più armonico colla natura, che non fosse quello del filosofo francese. Ed invero il Galileo avvertì esplicitamente: che tutte le percezioni particolari della mente nostra si formano in base alle diverse impressioni dei sensi della vista, dell'udito, ecc., ricevute dal nostro organismo sotto l'influenza del mondo esterno, non valgono a provare che le stesse percezioni dei colori, dei suoni, ecc. ci rivelino altrettanti modi speciali di operare dei corpi esterni, analoghi a quelli che sono da noi per tal modo concepiti. Ed invero la fisica moderna venne via via dimostrando che la varia luminosità, il vario colorito, il vario grado di calore, i diversi suoni, ecc., che noi percepiamo in modi di molto svariati, non sussistono propriamente nei corpi esterni come tali; ma provengono dalle differenti vibrazioni dei mezzi, i quali coinvolgono, ed il mondo esterno, ed insieme l'organismo nostro. Anzi, perchè non appaia che io esageri nell'attribuire al Fisico pisano ogni vanto, mi piace di riportar qui le sue testuali parole: « I sapori, i colori, gli odori, i suoni, il calore, non sono qualità intrinseche dei corpi, ma tengono solamente loro residenza nel corpo sensitivo, sicchè, rimosso l'animale, sono tutte annichilate; mentre nei corpi esterni, ad eccitare in noi quelle diverse affezioni, non si richiede che « grandezze e movimenti di varie dimensioni e velocità ».

« Or chi non comprende come in queste linee venga svolta intera una

dottrina filosofica, la quale appieno risponde all'indirizzo moderno della logica e della psicologia, ed altresì ai più alti portati delle moderne dottrine fisico-meccaniche. Quanto il Grove espose nella celebre sua lettura del 1842, e svolse di poi in più ampi scritti, può considerarsi quale il commento diretto e minuzioso della tesi sintetica testè ricordata dal nostro filosofo. Ed ancor molte speculazioni fatte da matematici, da fisici, da filosofi dei tempi nostri, sotto denominazioni ben differenti, come a dire: correlazione delle forze fisiche; unità delle forze fisiche; trasformabilità e convertibilità dei moti meccanici, fisici e chimici; omogeneità delle energie fisiche; ecc., ben ponno qualificarsi siccome un progressivo svolgimento di quell'intuito acutissimo del Galileo.

« A me pare che l'insieme delle cose fin quì esposte, valga a prova di quanto asserì sin dapprincipio; che cioè il Galileo vuol essere considerato ben più che uno dei fondatori della filosofia sperimentale; il vero iniziatore della filosofia naturale e positiva.

« Con tuttociò io tralasciai di ricordare, che molti altri titoli di merito si addicono al Galileo sui quali è comunemente basata la fama da lui acquistata nelle scienze astronomiche e fisiche. Ma quì mi limiterò a citare solo alcune delle più importanti scoperte da lui fatte.

« Mercè un cannocchiale da lui costruito, rilevò le ineguaglianze della superficie lunare; scoprì i quattro satelliti di Giove, determinando con approssimazione gli elementi del loro moto di rivoluzione; osservò le fasi di Venere analoghe a quelle della luna; studiò i moti e le variazioni delle macchie solari; avvertì essere la via Lattea null'altro che un ammasso di stelle oltremodo lontane, e rilevò, benchè dapprincipio incompiutamente, l'anello di Saturno. Siffatte scoperte da lui fatte nel cielo, per le quali l'universo sensibile veniva ampliato fuor misura, e venivano rovinare le dottrine aristoteliche sulla incorruttibilità de' cieli, e demolite dalla base le più venerate conseguenze di esse, gli avrebbero ben meritato che sulla di lui tomba si fosse scritto quel motto: « *Coelorum perrupit claustra* » che più tardi fu scritto sulla tomba dell'inglese Herschell. Anzi per codeste amplificazioni di vedute fisiche e filosofiche, il pianeta da noi abitato, che dianzi era ritenuto il centro e quasi l'obbiettivo di tutto l'universo, veniva ridotto ad una piccola mole, affatto trascurabile nella immensità delle distanze, del numero e delle grandezze degli astri costituenti il cielo. E tutti codesti astri rivelavano al Galileo, coi loro aspetti speciali e successivi, la mutabilità continua e la mobilità generale delle cose esistenti, tanto sulla terra, quanto sugli innumerevoli astri del cielo.

« Ora queste inevitabili deduzioni eccitarono così sentite invidie dei filosofi Aristotelici, e così gravi apprensioni nella mente dei teologi di quel tempo, che ben presto proruppero in astiose ostilità, ed in malvage accuse contro il prof. di Padova. Ma tale era la schiettezza d'animo del nostro filosofo, che egli prestava argomenti troppo facili ad essere travisati dai maligni

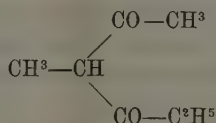
suoi avversarî. Ad esempio, egli lasciò scritto la seguente sentenza che: « Quanto agli effetti naturali, che o sensata esperienza ci pone avanti gli occhi, o che, le necessarie dimostrazioni ci concludono, non abbiano in senso alcuno ad essere revocati in dubbio per luoghi della Scrittura, che avessero mille parole diverse stiracciate; poichè, a mio credere, non ogni detto della Scrittura è legato ad obblighi così severi, come ogni effetto della natura ».

« Ora, a mio credere, questa sentenza, altamente filosofica, valeva da sola a rivelare la manchevolezza di base per la teologia cattolica, ed additava insieme un principio fondamentale di una novella filosofia, apertamente rivoluzionaria per quei tempi, dirò anzi, ben più rivoluzionaria delle speculazioni teologiche di Lutero e di Calvino, le quali, se giovarono a metter freno alle intemperanze della Curia Romana, certo non giovarono allo svolgimento della filosofia razionale e positiva ».

**Chimica.** — *Sul fenil-etil-dimetil-pirrazolo.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO (1).

« Nella Nota *Sopra una nuova serie di composti del platino derivanti dai pirrazoli* (Rend. Linc. Vol. VII, 2° sem., p. 26), mi sono proposto di tentare la preparazione di un pirrazolo tetrasostituito, per istudiare il comportamento del suo cloroplatinato sotto l'azione del calore; riferisco ora brevemente le esperienze fatte ed i risultati ottenuti.

« Ho preparato l'acetilpropioniletano dissimetrico



col metodo proposto da L. Claisen (Berl. berich. T. 22, p. 1016) facendo reagire il sodio sopra una miscela di etere acetico e di dietilacetone. Ho isolato il  $\beta$ -dichetone mediante il composto ramico, che ricristallizzato dalla miscela di benzina e ligroina fondeva a 192° e dava all'analisi:

|   | trovato | calcolato $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O} \cdot \text{Cu}$ |
|---|---------|----------------------------------------------------------------|
| C | 53,07   | 52,99                                                          |
| H | 6,90    | 6,94.                                                          |

« Da 100 gr. di dietilacetone ho ottenuto 14 grammi di composto ramico puro, che decomposto colla quantità richiesta di acido solforico diluito, diede il  $\beta$ -dichetone libero. Alla soluzione eterea del dichetone aggiunsi una soluzione eterea contenente la quantità calcolata (gr. 9,4) di fenilidrazina;

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico dell'Università di Roma.

la reazione incominciò subito, indicata dall'eliminazione di acqua, e si lasciò in riposo alla temperatura dell'ambiente durante 24 ore, perchè si completasse. Dopo si agitò con soluzione diluita di acido ossalico per eliminare la piccola quantità di fenilidrazina che non avesse reagito, e si distillò l'etere.

« Il residuo etero, olio colorato in rosso-giallo, si distillò frazionatamente. La temperatura salì rapidamente a + 270, passando prima alcune gocce di dichetone inalterato, e siccome si avvertiva un leggero sviluppo di ammoniacca, si proseguì la distillazione a pressione ridotta.

« Alla pressione di mm. 75 di mercurio, il composto distillò tutto alla temperatura di 150°. Ottenni in tal modo circa 12 gr. di pirrazolo tetrasostituito. All'analisi diede il seguente risultato:

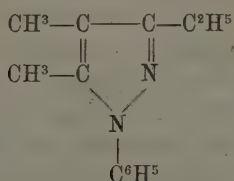
gr. 0,1744 sostanza, gr. 0,5001 CO<sup>2</sup>, gr. 0,1239 H<sup>2</sup>O.

gr. 0,1888 " Azoto c. c. 22,1 alla temp. di 7°,2 ed alla pressione di 748<sup>mm</sup>.

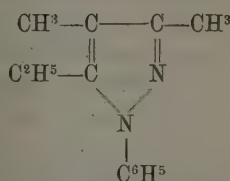
« In 100 parti :

|   | trovato | calcolato per C <sup>13</sup> H <sup>16</sup> N <sup>2</sup> |
|---|---------|--------------------------------------------------------------|
| C | 78,15   | 78,00                                                        |
| H | 7,89    | 8,00                                                         |
| N | 14,1    | 14,00.                                                       |

« Il 1fenil-etil-dimetil-pirrazolo, che può essere rappresentato da una delle formole di costituzione



1-fenil-3etil-4-5dimetil-pirrazolo.



1fenil-3-4dimetil-5-etil-pirrazolo.

è un liquido colorato in giallo d'oro, di odore aromatico, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. La soluzione alcoolica bollente trattata col sodio dà un pirrazolino riconoscibile alla colorazione violetta che assume la sua soluzione, acidulata con acido solforico, col dicromato potassico, col cloruro ferrico e col nitrito sodico.

Cloroplatinato [C<sup>3</sup>(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>N<sup>2</sup>C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>HCl]<sup>2</sup> Pt Cl<sup>4</sup>, 2H<sup>2</sup>O.

« Il cloroplatinato si preparò sciogliendo il pirrazolo nell'acido cloridrico di media concentrazione ed aggiungendo cloruro platinico in soluzione leggermente acida. Si produsse un precipitato formato da pagliette gialle brillanti, che, ricristallizzato dall'acido, si depositò in belle laminette giallo-rosse fusibile a 175° con decomposizione, se disseccato nella stufa ad acqua. Questo

cloroplatinato contiene due mol. di acqua di cristallizzazione che non perde nel vuoto sull'acido solforico, ma la perdita avviene facilmente quando si riscaldi in una stufa a vapor d'acqua.

gr. 1,0244 sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0494 di  $H^2O$ .

gr. 0,9824 sale perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0438.

« Ossia in 100 parti:

|        | trovato   | calc. $[C^{10}H^{10}N^2HCl]^2PtCl^4, 2H^2O$ . |
|--------|-----------|-----------------------------------------------|
| $H^2O$ | 4,82 4,45 | 4,25                                          |

« Nella 1<sup>a</sup> analisi dove la perdita raggiunse il 4,82 % s'era eliminato anche tracce di acido cloridrico e difatti

gr. 0,1822 di sale secco dettero gr. 0,0454 di platino.

Invece gr. 0,3249 di sale secco della seconda frazione dettero gr. 0,078 di platino.

« Ossia in 100 parti:

|    | trovato     | calc. $[C^{10}H^{10}N^2HCl]^2PtCl^4$ |
|----|-------------|--------------------------------------|
| Pt | 24,91 24,00 | 24,00.                               |

« Si sottopose il cloroplatinato al riscaldamento in una stufa di V. Meyer (Berl. berich. 18-2999), operando tanto sul cloroplatinato anidro che su quello idratato.

« I risultati furono i seguenti:

I. gr. 0,9386 cloroplatinato anidro

riscaldati per 14 ore a 132°-133° perdettero di peso gr. 0,129 ossia 13,7 %.

» » 16 ore a 168°-170° » » » » 0,1574 » 16,7

» » 16 ore a 204°-205° » » » » 0,1954 » 20,81

« Il residuo era una massa bruna che dava una polvere color rosso-mattone. gr. 0,2098 di questo residuo lasciarono alla calcinazione gr. 0,0654 di Pt, ossia 31,17 %.

II. gr. 3,6628 di cloroplatinato idratato riscaldati a 100°-180°-190°-230° in una stufa ordinaria di Rammelsberg perdettero di peso gr. 0,9248, ossia il 25,24 %.

« Anche in questo caso il residuo era una massa colorata in rosso-bruno, che polverizzata dava una polvere giallognola attaccaticcia.

gr. 0,2942 di questo residuo lasciarono alla calcinazione gr. 0,0926 di platino, ossia 31,47 %.

« Le due frazioni di residuo rimaste, ridotte in polvere fina, si fecero bollire con 500 c.c. di alcool assoluto. La maggior parte si disciolse, e colla distillazione della soluzione filtrata rimase una sostanza amorfa colorata in giallo-chiaro, che all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1608 sostanza secca sull'acido solforico lasciarono gr. 0,0498 di platino

gr. 0,267 sostanza diedero gr. 0,445  $CO^2$  e gr. 0,1036  $H^2O$ .



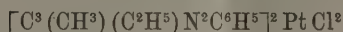
gr. 0,1996 sostanza diedero c.c. 14 Azoto alla temp. di 14°,4 ed alla pressione ridotta a 0° di mm. 754,54.

gr. 0,1722 sostanza, richiesero c.c. 5,2 soluz.  $\frac{N}{10}$  di  $AgNO_3$ .

« Da questi dati si calcola in 100 parti:

Pt 30,97 C 45,31 H 4,30 N 8,18 Cl 10,72.

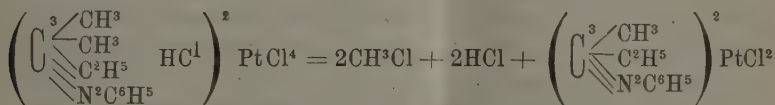
« Da questi dati analitici si dedusse, che il composto generatosi per azione del calore sul cloroplatinato di 1fenil-dimetil-etil-pirrazolo è rappresentato dalla formola



la quale richiede in 100 parti:

Pt 30,58 C 45,28 H 4,09 N 8,81 Cl 11,17.

« Questo nuovo composto differenzia dal cloroplatinato per 2  $CH^3Cl$  e 2  $HCl$  in meno.



« Ora la perdita di 2  $CH^3Cl$  + 2  $HCl$  corrisponde al 21,50 %, e l'esperienza mi ha dato . . . . . 20,81.

« Nella seconda determinazione fatta col cloroplatinato idratato la perdita trovata fu del 25,24 %.

« Calcolato per 2  $H^2O$  + 2  $CH^3Cl$  + 2  $HCl$  — 24,84 %.

« Ho creduto necessario corredare il risultato interessante ottenuto, con altre determinazioni quantitative che mi hanno fatto conoscere a fondo il meccanismo di questa eliminazione.

« La prima determinazione da farsi era di dimostrare che veramente si isolava cloruro di metile e misurarlo. Perciò riscaldai una quantità pesata di cloroplatinato in un tubo di vetro chiuso ad una estremità ed all'altra unito con una pompa a mercurio. Fatto il vuoto nell'apparecchio ed adattata una campanella per la raccolta dei gas, si riscaldò lentamente e gradatamente a 150°-180°. Trascorse otto ore di riscaldamento si rifece il vuoto; ed il gas raccolto, dopo assorbimento dell'acido cloridrico coll'idrato sodico, si riconobbe essere nient'altro che azoto. Nel tubo era rimasto platino misto a sostanza carboniosa.

« Lo stesso risultato ottenni operando il riscaldamento in un'atmosfera di anidride carbonica secca. Una quantità pesata di cloroplatinato riscaldata lentamente e gradatamente per 8 ore da 150°-190° ha perduto di peso il 35,6 % ed il gas sviluppatosi, non assorbibile degli idrati alcalini, era azoto.

« Con queste esperienze rimase indiscutibilmente stabilito che la decomposizione del cloroplatinato in queste condizioni era stata profonda; che non

s'era eliminato cloruro di metile e che l'ossigeno era un elemento necessario per la trasformazione.

« Mi occupai in secondo luogo di determinare l'acido cloridrico che si eliminerebbe da un dato peso di cloroplatinato riscaldato in una corrente d'aria.

« In un tubo a disseccamento di Liebig s'introdusse gr. 0,1704 di cloroplatinato seccato all'aria e si riscaldò in bagno di limatura di ferro facendo contemporaneamente passare una lenta corrente di aria purificata e disseccata. All'uscita del tubo di Liebig era disposto un apparato condensatore contenente acqua per trattenere l'acido cloridrico.

|               |                   |             |        |         |
|---------------|-------------------|-------------|--------|---------|
| Riscaldamento | 8 ore a 100°-110° | perdita gr. | 0,0254 | 14,8 %  |
| "             | 8 ore a 140°-145° | "           | 0,0272 | 15,9 %  |
| "             | 8 ore a 160°-180° | "           | 0,0286 | 16,7 %. |

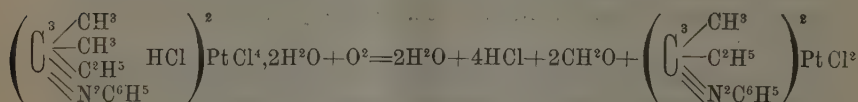
« Durante il riscaldamento s'era condensata nella parte fredda del tubo di Liebig una piccola quantità di sostanza oleosa, che nel 3° periodo di riscaldamento s'era poco a poco trasformata quasi tutta in una massa solida porcellanea bianca. Riscaldata in una corrente d'aria questa sostanza dava vapori irritanti. Si scioglieva lentamente nell'acqua, e la soluzione acquosa, addizionata di poche gocce di idrato sodico e di nitrato d'argento ammoniacale, riscaldata a bagno maria dava un bellissimo specchio di argento metallico.

« Tutte queste proprietà e reazioni mi dimostrano che la sostanza in parola è il triossimetilene, il quale secondo Butlerow (Liebig's Ann. T. 115, p. 326) si combina coll'acido cloridrico secco dando un composto oleoso. La quantità di questa sostanza era di gr. 0,0132, ossia il 7,74 %.

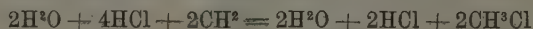
« La perdita complessiva subita dai gr. 0,1704 di cloroplatinato fu di gr. 0,0418 che corrisponde al 24,53 %.

« La quantità di acido cloridrico svoltasi e passata in soluzione, quindi dosata coll'ammoniaca  $\frac{N}{100}$ , fu di gr. 0,02233, ossia il 13,1 %.

« La formazione di triossimetilene, polimero dell'aldeide formica, mi permette di spiegare l'intervento dell'ossigeno atmosferico nella reazione. La decomposizione ha luogo secondo la seguente equazione:



la quale richiede per la parte volatile,



appunto la perdita del 24,84 % trovato 24,53

per la formazione di  $2\text{CH}^2\text{O}$  calcolato % 7,1 trovato 7,74

|   |   |   |   |                                                                                          |   |       |   |      |
|---|---|---|---|------------------------------------------------------------------------------------------|---|-------|---|------|
|   |   |   |   | $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{HCl} \\ 3\text{HCl} \\ 4\text{HCl} \end{array} \right.$ | " | 8,6   |   |      |
| " | " | " | " |                                                                                          | " | 12,95 | " | 13,1 |
|   |   |   |   |                                                                                          | " | 17,2  |   |      |

« In quest'ultima determinazione bisogna osservare che non sappiamo quanto acido cloridrico assorbe il triossimetilene; inoltre la massa ottenuta era evidentemente una miscela di triossimetilene e del composto di Butlerow, perchè non completamente solida.

« In una seconda determinazione fatta con gr. 0,866 di cloroplatinato seccato sull'acido solforico ho ottenuto gr. 0,1294 di HCl, ossia il 14,9 %.. Anche in questo caso ottenni un sublimato, in parte solido, che riduceva il nitrato d'argento ammoniacale.

« Il residuo del sale rimasto nel tubo di Liebig era una sostanza amorfa, giallo-rossiccia, che polverizzata dava una polvere giallo-chiara. All'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1239 sostanza dettero gr. 0,0381 di Platino.

gr. 0,1639 sostanza risultante dal riscaldamento dei gr. 0,866 di cloroplatinato dettero gr. 0,0505 di platino.

« In 100 parti:

|    |                |                                                                   |
|----|----------------|-------------------------------------------------------------------|
|    | trovato        | calc. per $(\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{N}^2)^2\text{PtCl}^2$ |
| Pt | 30,75    30,81 | 30,58                                                             |

« Tentai di ottenere il 1fenil-metil-etil-pirrazolo dal composto platinico per riscaldamento in tubo chiuso con soluzione satura di idrogeno solforato (Rend. Acc. Lincei. Vol. I p. 371). Allo scopo ho riscaldato per 5 a 6 ore alla temperatura di 120°-130°, grammi 2 di composto con 50 c.c. di soluzione satura a 0° di gas solfidrico, ma non ebbi reazione. Si elevò la temperatura a 200°-210°: il tubo non resistette quantunque fosse chiuso colla massima cura.

« Ho provato ancora a trattare il nuovo composto con acqua regia, ed ho verificato che esso si comporta nello stesso modo degli altri dicloroplatopirrazoli sostituiti (Rend. Acc. Lincei, vol. I, 2° sem., p. 366).

« Gr. 2 di composto vennero riscaldati a bagno maria con 40 c.c. di acqua regia nel modo descritto nella mia Nota: *Sopra i composti Platopirrazolici*. Il prodotto risultante si lavò bene con acqua, che esporta appena tracce di cloruro platinico; si asciugò fra carta e si seccò sull'acido-solforico. All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1364 sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,0324 di platino.

gr. 0,1336 sostanza richiesero c.c. 11,2 soluz.  $\frac{\text{N}}{10}$  di  $\text{AgNO}^3$ .

« Ossia in 100 parti:

|    |       |    |       |
|----|-------|----|-------|
| Pt | 23,68 | Cl | 29,76 |
|----|-------|----|-------|

« Ora un composto diclorurato  $(C^{12}H^{11}N^2Cl^2)^2PtCl^2$ , richiede

Pt 25,12                      Cl 27,54

ed un composto triclorurato  $(C^{12}H^{10}N^2Cl^3)^2PtCl^2$  richiede

Pt 23,01                      Cl 33,71

« Per trasformare la miscela in un composto unico, trattai la porzione residua con altri 40 c.c. d'acqua regia. Il composto ben lavato e disseccato diede all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1443 sostanza dettero gr. 0,0331 di platino.

gr. 0,1922 sostanza richiesero c.c. 18 soluz.  $\frac{N}{10}$  di  $AgNO^3$ .

« Ossia in 100 parti:

|    | trovato | calc. $[C^{12}H^{10}N^2Cl^3]^2PtCl^2$ |
|----|---------|---------------------------------------|
| Pt | 23,09   | 23,01                                 |
| Cl | 33,24   | 33,71                                 |

« Il dicloroplatometilfeniltricloropirrazolo si presenta sotto forma di una polvere giallo-rossiccia che al microscopio polarizzatore presenta una struttura cristallina. È insolubile nell'acqua e nell'alcool.

« Finalmente ho fatto reagire quantità equimolecolari di 1fenil-dimetil-etil-pirrazolo e cloroplatinato sodico in soluzione acquoso-alcolica, ma anche dopo una prolungata ebollizione in apparecchio a ricadere, ho avuto una piccola parziale resinificazione e riottenni la maggior parte delle due sostanze inalterate.

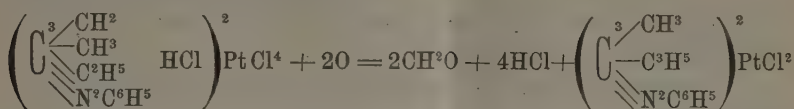
« Riepilogando i fatti descritti emergono le seguenti conclusioni.

« Un pirrazolo nel quale tutto l'idrogeno, sia metinico che imidico, è sostituito da radicali idrocarbonici, dà un cloroplatinato il quale per azione del calore si trasforma in un composto *dicloroplatopirrazolico*. Perciò anche i pirrazoli completamente sostituiti seguono la regola, da me scoperta, caratteristica di tale serie di composti.

« Per controprova ho dimostrato che il composto dicloroplatopirrazolico ottenuto dà un tricloro-derivato, come i composti dicloroplatopirrazolici sostituiti (Rend. Acc. Lincei, I, p. 366) quando viene trattato con acqua regia.

« Il meccanismo della trasformazione in dicloroplatopirrazolo non è così semplice, come quando nel nucleo carboazotato si trova ancora idrogeno metinico. Allora si eliminano nettamente quattro molecole di acido cloridrico, mentre in questo caso non avviene semplicemente l'eliminazione di 2 mol. di acido cloridrico e 2 mol. di cloruro di metile, quantunque come somma la perdita di peso ammonti precisamente alla eliminazione di questi due composti. Ho dimostrato che per la trasformazione è necessario l'intervento dell'ossigeno perchè essa non ha luogo nel vuoto, nè in un'atmosfera di anidride carbonica, e l'ossigeno interviene per ossidare il gruppo metilene  $CH^2$

e trasformarlo in aldeide formica. Questo modo di decomposizione dobbiamo dunque rappresentarlo coll'equazione



« È molto probabile che quest'assorbimento di ossigeno abbia luogo sotto l'influenza di una piccolissima quantità di platino, molto diviso, che per una decomposizione profonda della molecola si genera in prima fase, ed in appoggio a ciò sta il fatto che nelle diverse analisi del dicloroplatopirrazolo ho sempre trovato una quantità di platino un po' maggiore di quella richiesta dalla teoria.

|    | trovato |       |       | calcolato |
|----|---------|-------|-------|-----------|
| Pt | 31,47   | 30,75 | 30,81 | 30,58     |

« Nel terminare debbo esprimere i miei ringraziamenti al sig. G. De-Sanctis studente in questo laboratorio, che mi aiutò efficacemente nelle sopra-descritte ricerche ».

**Matematica.** — *Ricerche sugli aggruppamenti formati colle 315 coniche coordinate alla curva piana generale di 4° ordine.*  
Nota II. di ERNESTO PASCAL, presentata dal Socio CREMONA.

« Questa Nota è la continuazione di quella che ho già avuto occasione di presentare all'Accademia <sup>(1)</sup>. Nella prima Nota io mi sono fermato alle coppie di coniche *esterne* l'una all'altra, cioè non incontrantesi sulla curva di 4° ordine. Ho trovato che esistono due specie distinte di tali coppie, caratterizzate da proprietà geometriche assai singolari. In questa Nota mi propongo di classificare le varie specie di terne di coniche.

#### § 4. — Gruppo di sostituzioni corrispondenti alla coppia di 1<sup>a</sup> specie.

« Abbiamo già studiato il gruppo delle sostituzioni che lasciano inalterata una delle 315 coniche. Supponiamo ora che debba restar fissa anche un'altra conica formante colla prima una coppia di 1<sup>a</sup> specie. Allora si ha un sottogruppo di ordine  $\frac{9.8.8.8}{18} = 4.8.8$ , e l'ordine diventerà poi doppio se noi vogliamo che le due coniche possano anche scambiarsi fra loro, cioè vogliamo propriamente il gruppo corrispondente alla coppia.

(1) V. pag. 385.



« Se le due coniche sono, come nella Nota precedente,

$$a \equiv (12.23.34.41), \quad b \equiv (13.24.56.78)$$

e debbono restar fisse, allora resterà fisso il primo dei sistemi d'imprimitività corrispondente alla prima conica (v. § 2).

« I sistemi d'imprimitività corrispondenti alle due coniche sono rispettivamente:

$$a. \left\{ \begin{array}{l} 13.24, 56.78, 57.68, 58.67 \\ 15.35, 16.36, 17.37, 18.38 \\ 25.45, 26.46, 27.47, 28.48 \end{array} \right. \quad b. \left\{ \begin{array}{l} 12.34, 14.23, 57.68, 58.67 \\ 15.36, 16.35, 27.48, 28.47 \\ 25.46, 26.45, 17.38, 18.37 \end{array} \right.$$

e da essi si scorge subito che restando fisse le due coniche, ne resta fissa una terza che forma coppia di prima specie con ciascuna delle due date, e che è

$$c \equiv (57.68.58.67).$$

« Possiamo dunque intanto dire:

« Una coppia di 1<sup>a</sup> specie di coniche ne individua una terza esterna ad « esse, che chiameremo *coniugata* alla coppia.

« La tabella dei sistemi d'imprimitività corrispondenti a *c* è:

$$c. \left\{ \begin{array}{l} 12.34, 14.23, 13.24, 56.78 \\ 15.16, 35.36, 25.26, 45.46 \\ 17.18, 37.38, 27.28, 47.48 \end{array} \right.$$

« Si vede intanto che nel gruppo che lascia fisse le due coniche date si stabiliscono quattro sistemi d'imprimitività, cioè:

$$\begin{array}{l} 15.35.16.36 \\ 17.37.18.38 \\ 25.45.26.46 \\ 27.47.28.48 \end{array}$$

che esauriscono tutte le 16 rette esterne alle tre coniche *a. b. c.*

« È facile vedere che fra questi quattro sistemi sono possibili solo quattro sostituzioni nel caso in cui le tre coniche sono, ciascuna, fisse. Infatti se uno di essi è fisso, resteranno fissi tutti gli altri. Queste quattro sostituzioni sono le solite quattro note sostituzioni del gruppo *quadruplo* di 4 elementi (quello chiamato *vierergruppe*), cioè chiamando  $s_1 s_2 s_3 s_4$  i quattro sistemi, le sostituzioni sono:

$$s \equiv [1, (s_1 s_2) (s_3 s_4), (s_1 s_3) (s_2 s_4), (s_1 s_4) (s_2 s_3)].$$

« Se i quattro sistemi debbono restar fissi, allora le sostituzioni saranno solo in numero di 4.4.4., e possiamo rappresentare in modo facile queste 64 sostituzioni, combinando il gruppo quadruplo delle 4 rette di *a* con quello delle 4 rette di *b* e con quello delle 4 rette di *c*. In effetti dalle cose dette nella Nota precedente risulta che lasciando fissa la retta (13) della conica *b* e volendo che sieno fissi i sistemi relativi alle tre coniche, il gruppo risulta solo di quattro permutazioni fra i punti 1, 2, 3, 4, e di altre quattro fra i

punti 5, 6, 7, 8, ed è inoltre transitivo fra le quattro rette della conica  $a$ , ed anche fra le quattro rette di  $c$ , e questa seconda transitività è indipendente dalla prima. A causa della simmetria colla quale compariscono  $a$   $b$   $c$  si capisce allora che il gruppo deve essere transitivo separatamente nelle quattro rette di  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , e in ciascuna di queste quaterne si possono operare quattro sostituzioni. Si hanno precisamente le  $4 \cdot 4 \cdot 4 = 64$  sostituzioni che debbono ritrovarsi. Ogni retta di  $a$  con ogni retta di  $b$  e con ogni retta di  $c$  forma una terna pari; ora in ciascuno dei quattro sistemi esiste una sola retta che con una qualunque di queste terne dia luogo ad una quaterna in cui tutte le terne sono pari, come è agevole verificare. Quindi si vede che stabilita la permutazione fra le rette di  $a$ ,  $b$ ,  $c$  resta stabilita quella fra le rette di qualunque altro sistema.

« Con questi cenni riguardanti la formazione del gruppo relativo alla coppia data, possiamo passare a considerare la equivalenza o no delle coniche *esterne* alle date.

### § 5. — Coniche esterne a quelle di una coppia di 1<sup>a</sup> specie.

« Esistono 77 coniche esterne alle due date  $a$ ,  $b$ ; ed esse si possono costruire e raggruppare fra loro tenendo presente il quadro dei sistemi d'imprimitività.

$$1. \text{ conica} \quad c \equiv (57.68.58.67)$$

2. coniche formate con due rette di  $c$  come p. es.:

$$(57.58.17.18) \equiv c_1$$

« Queste sono tutte fra loro equivalenti e sono in numero di 16.

3. coniche formate colle quattro rette di uno dei sistemi d'imprimitività, p. es.:

$$(15.35.16.36) \equiv c_2$$

« Queste sono in numero di 4, e fra loro equivalenti.

4. coniche formate con due rette del primo sistema e due del secondo, ovvero due del 3° sistema e due del 4°, come p. es.:

$$(15.35.17.37) \equiv c_3$$

« Queste coniche formano coppia di 1<sup>a</sup> specie colla prima delle date, e coppia di 2<sup>a</sup> specie colla 2<sup>a</sup> delle date. Di esse ve ne sono 8. Ve ne sono poi altrettante formate con due rette del 1° sistema e due del 4°, o due rette del 2° e due del 3°. Queste debbono ritenersi equivalenti alle prime se le due coniche date possono permutarsi fra loro. In tutto ve ne sono 16.

5. coniche formate con due rette del 1° sistema e due del 3°, o due del 2° e due del 4°. Come p. es.:

$$(15.16.25.26) \equiv c_4$$

« Di esse ve ne sono 8, ed esse formano coppia di 2<sup>a</sup> specie con  $a, b$ , mentre formano coppia di 1<sup>a</sup> specie con  $c$ .

6. coniche formate con una retta di ciascuno dei quattro sistemi.

P. es.:  $(15.17.25.27) \equiv c_5$

e di queste ve ne sono 32 fra loro equivalenti. Esse formano coppia di 2<sup>a</sup> specie con  $a, b, c$ .

« Possiamo dunque dire:

« Il gruppo di sostituzioni che lascia fissa una coppia di 1<sup>a</sup> specie, non « è transitivo in tutte le altre coniche esterne, ma le separa in

$$1 + 16 + 4 + 16 + 8 + 32 \text{ „}.$$

« Aggiungendo alla coppia data una conica di ciascuno di questi gruppi abbiamo sei diverse specie di terne contenenti una coppia di 1<sup>a</sup> specie. Dimostreremo che queste terne sono tutte fra loro distinte, e intanto tenendo presenti i risultati ultimamente ottenuti possiamo dire.

« Rispetto ad una terna fondamentale come  $a. b. c$  non esistono coniche, « formanti coppia di 2<sup>a</sup> specie con una sola di queste e coppie di 1<sup>a</sup> specie « colle altre due.

« Esistono 6 diverse specie di terne di coniche esterne l'una all'altra « contenenti *almeno una coppia di 1<sup>a</sup> specie*.

« Queste sei terne possono essere rappresentate rispettivamente dalle:

«  $a, b, c$  ;  $a, b, c_1$  ;  $a, b, c_2$  ;  $a, b, c_3$  ;  $a, b, c_4$  ;  $a, b, c_5$

« Le chiameremo rispettivamente di 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, ... 6<sup>a</sup> specie, e ne esistono « rispettivamente

$$\text{« } \frac{315.9}{3} = 945, \quad 315.9.16 = 45360, \quad \frac{315.9.4}{3} = 3780, \quad \frac{315.9.16}{2} = 22680$$

$$\text{« } \quad \quad \quad 315.9.8 = 22680, \quad 315.9.32 = 90720.$$

« La prima e la terza contengono tutte coppie di 1<sup>a</sup> specie, la quarta « contiene due coppie di 1<sup>a</sup> specie ed una di 2<sup>a</sup>, e finalmente le altre (2<sup>a</sup>, « 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup>) contengono una coppia di 1<sup>a</sup> specie e le altre di 2<sup>a</sup> specie ».

« Come si vede, queste proprietà non possono bastare per differenziare fra loro le 6 diverse specie di terne.

« Dobbiamo quindi passare a ricercare le proprietà di queste diverse terne analogamente a ciò che abbiamo fatto per le coppie, nella Nota precedente.

## § 6. — Proprietà geometriche

delle terne di coniche contenenti tutte coppie di 1<sup>a</sup> specie.

« Abbiamo visto nel § precedente che vi sono due specie diverse di terne di coniche contenenti tutte coppie di 1<sup>a</sup> specie, ed esse sono rappresentate dalle due terne:

$$a, b, c \quad ; \quad a, b, c_2.$$

« Ora passando ad esaminare le rette di cui risulta la terna  $a.b.c$  (quella che possiamo chiamare *fondamentale*) si vede che una retta di  $a$  con una di  $b$  e con una di  $c$  dà sempre una terna pari di rette (v. Mem. cit.), e ciò corrisponde al fatto geometrico:

« La terna fondamentale (di 1<sup>a</sup> specie) risulta di tali tre coniche che « non esiste altra conica (fra le 315) che tagli contemporaneamente le tre date « (si intende, sulla curva del 4<sup>o</sup> ordine) ».

« Invece questo non si verifica per la terna  $a b c_2$ . In questo caso si può subito riconoscere che si possono formare delle quaterne-zero contenenti una retta di  $a$ , una di  $b$ , ed una di  $c_2$ , e propriamente di tali quaterne se ne possono formare 32; dunque:

« Esistono 32 coniche (fra le 315) che intersecano (sulla curva di 4<sup>o</sup> « ordine) in *due* soli punti ciascuna delle tre coniche  $a, b, c_2$  di una terna « di 3<sup>a</sup> specie. Non esistono coniche intersecanti in 4 punti una delle date « e in 2 punti le altre due ».

« Sappiamo che ogni coppia di 1<sup>a</sup> specie determina una conica coniugata ad essa. Troviamo le coniche coniugate a ciascuna delle tre coppie della terna che ci occupa.

« Adoperando i quadri del § 4 si ottengono facilmente le tre coniche:

(27.48.28.47)

(17.37.18.38)

(57.68.58.67)

che, come si vede (tenendo p. es. presente il quadro  $c$  del § 4), formano una terna di 1<sup>a</sup> specie.

« Dunque abbiamo questo rimarchevole risultato:

« In una terna di 3<sup>a</sup> specie, prendendo le coniche coniugate alle tre « coppie contenutevi, esse formano una terna fondamentale di 1<sup>a</sup> specie ».

« Questo risultato ricorda quello relativo alla configurazione delle 27 rette della superficie di 3<sup>o</sup> ordine, laddove si studia gli assieme di piani non aventi rette in comune (della superficie). Anche ivi si trova che i piani coniugati alle coppie contenute in un triedro di 2<sup>a</sup> specie, costituiscono un triedro di 3<sup>a</sup> specie (1).

## § 7. — Proprietà geometriche delle tre terne di coniche contenenti una coppia di 1<sup>a</sup> specie e due di 2<sup>a</sup>.

« Abbiamo già detto che esistono tre di queste terne e sono rappresentate da:

$a, b, c_1,$

$a, b, c_4,$

$a, b, c_5,$

(1) Vedi Mem. II. negli Annali di matematica, t. XX, 1892.

« Una prima differenza caratteristica fra queste tre terne l'abbiamo implicitamente già notata. Infatti consideriamo l'unica coppia di 1<sup>a</sup> specie esistente in queste terne, e la conica  $c$  coniugata a questa coppia. Dalle cose dette nel § 5 risulta che nella terna  $a, b, c_1$ , la 3<sup>a</sup> conica  $c_1$  passa per quattro punti (sulla curva di 4<sup>o</sup> ordine) della conica coniugata  $c$ ; nella terna  $a, b, c_4$ , la terza conica  $c_4$  forma coppia di 1<sup>a</sup> specie con  $c$ ; e finalmente nella terna  $a, b, c_5$ , la terza conica  $c_5$  forma coppia di 2<sup>a</sup> specie con  $c$ .

« Possiamo ancora trovare delle proprietà geometriche delle varie terne.

« Le tre coniche della prima terna sono rappresentate da:

$$(12.23.34.41) \quad (13.24.56.78) \quad (57.58.17.18)$$

« Ora si vede che le rette 57.58 combinate con due qualunque delle prime due quaterne, danno sempre una terna *pari* di rette, mentre che (17) combinato p. es. con (12) (24) dà una terna *dispari*, dunque:

« Nella terna di coniche  $a, b, c_1$  (di 2<sup>a</sup> specie), esistono 16 coniche che « *tagliano* in 2 punti ciascuna delle tre date, e di esse 8 passano sempre « per gli stessi due punti, e le altre 8 passano per altri due punti fissi « (s'intende, sempre sulla curva del 4<sup>o</sup> ordine) ».

« Non esistono coniche incontranti in *due* punti due delle date e in « *quattro* la terza ».

« La terna di 5<sup>a</sup> specie è rappresentata da

$$(12.23.34.41) \quad (13.24.56.78) \quad (15.16.25.26)$$

« Ora si vede subito che si possono formare 8 quaterne-zero con una retta della prima, una della seconda, e *due* della terza, così per es. le quaterne:

$$(12.56.15.26) \quad (12.56.16.25) \quad (23.13.15.25) \quad (23.13.26.16) \text{ ecc. ecc.}$$

e inoltre si possono formare 16 quaterne con una retta della prima, una della seconda e una della terza conica, onde possiamo dire:

« Per una terna di 5<sup>a</sup> specie esistono 8 coniche che tagliano in due punti « ciascuna di due delle date, e in 4 punti la terza, ed esistono poi 16 altre « coniche intersecanti in soli due punti ciascuna delle tre date ».

« La terna di 6<sup>a</sup> specie è rappresentata da

$$(12.23.34.41) \quad (13.24.56.78) \quad (15.17.25.27)$$

e si vede che si possono formare solo 4 quaterne contenenti due rette della terza, e una retta della prima e una della seconda delle tre date. Esse sono:

$$(14.24.15.25) \quad (14.24.17.27) \quad (23.13.17.27) \quad (23.13.15.25)$$

e, come si veda, possono ordinarsi in modo che ciascuna abbia due rette comuni colla seguente e colla precedente e con nessun'altra, e l'ultima abbia due rette comuni colla prima.



« Si possono poi formare 24 coniche passanti per due punti della prima, due della seconda e due della terza. Onde:

« Per una terna di 6<sup>a</sup> specie esistono solo 4 coniche intersecanti due « delle date in due punti, e la terza in 4 punti; ed esistono poi 24 altre « coniche intersecanti in soli 2 punti ciascuna delle date. Le prime 4 formano un aggruppamento, che possiamo chiamare circolare, cioè si possono « ordinare in modo che ciascuna abbia 4 punti comuni colla seguente e colla « precedente e l'ultima colla prima ».

### § 8. — Proprietà geometrica

della terna contenente due coppie di 1<sup>a</sup> specie e una di 2<sup>a</sup>.

« Questa terna è rappresentata da  $a, b, c_3$ , cioè:

(12. 23. 34. 41) (13. 24. 56. 78) (15. 35. 17. 37)

e si può riconoscere facilmente che possono formarsi 32 coniche intersecanti in due punti ciascuna delle date, come per es.:

(12. 13. 35. 25) , (23. 56. 35. 26) , ecc. ecc.

« Rispetto alla terna di 4<sup>a</sup> specie esistono 32 coniche che intersecano « in 2 soli punti ciascuna delle date, e non ne esistono di quelle che inter- « secano in due punti due delle date e in quattro punti la terza ».

« Questa proprietà è analoga a quella della terna di 3<sup>a</sup> specie studiata nel § 6, ma, oltre che si potrebbe facilmente riconoscere che in questa le 32 coniche trovate, si configurano fra loro in maniera diversa che le 32 coniche del § 6, resta però sempre che la differenza fra le due terne (la 3<sup>a</sup> e la 4<sup>a</sup>) è data dalla diversa natura delle coppie che contengono.

« Questo è lo studio completo delle terne contenenti *almeno una coppia di 1<sup>a</sup> specie*. In una prossima Nota considererò le terne contenenti tutte coppie di 2<sup>a</sup> specie ».

**Fisica.** — *Sul punto critico e sui fenomeni che lo accompagnano.* Nota di GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

« La equazione caratteristica dei fluidi nella forma datale da Van der Waals e da Clausius, è applicabile direttamente agli aeriformi, e si estende ai liquidi nella supposizione che vi sia continuità fra questi stati. Essa esige l'esistenza d'uno stato particolare e determinato, detto *critico*, in cui i volumi specifici del liquido e del suo vapore saturo sono uguali, che ha una importanza fondamentale in termodinamica, perchè coi suoi elementi critici si determinano le costanti di ciascun corpo, si costruisce la *equazione iso-*

*termica ridotta* comune a tutti i corpi (Blaserna, *Teoria cinetica dei gas*, p. 139), e col calore specifico se ne ricava la *equazione caratteristica* di M. Massieu, (Poincaré, *Thermodyn.*, n. 125), donde le proprietà termiche e meccaniche dei fluidi.

« Io ho tentato di portare un piccolo contributo allo studio sperimentale del punto critico, perchè i dati della esperienza sono ben lungi dal rispondere alla precisione delle teorie: anzi i fisici sperimentatori non sono ben d'accordo *sul modo di concepire lo stato critico*, meno ancora *sui segni ai quali si riconosce*: donde la mancanza di precisione di linguaggio, e la discrepanza nelle misure degli elementi critici. Questo lavoro si riduce ad una investigazione del contorno del punto critico.

« *Dati della esperienza.* — Cagniard Latour, nel 1822, pel primo chiamò critico lo stato d'un corpo allo sparire della superficie di separazione del liquido dal suo vapore saturo, quando si riscalda in un vaso chiuso: e lo definì: *una ebollizione totale del liquido, senza mutamento di volume*. Dopo di lui molti hanno preso per elementi critici la temperatura, la pressione e il volume che ha il corpo alla sparizione del menisco.

« Drion, 1845, estese l'esperienza di Cagniard Latour a diversi corpi.

« Faraday, 1845, accennò alla possibilità di liquefare i gas detti permanenti, col portarli a temperatura inferiore alla critica.

« Andrews, 1861, col noto digramma delle isoterme diede la illustrazione geometrica della equazione dei fluidi. Il campo è diviso in due regioni dalla isoterma critica. Lo stato unico possibile nella regione superiore è il gas; la inferiore è divisa in tre dalla *linea del liquido o dei volumi specifici* (MCN fig. D): I<sup>a</sup> regione di puro vapore; II<sup>a</sup> di puro liquido; III<sup>a</sup> di liquido e vapore saturo. Il punto (C), al quale fanno termine tutte le regioni, è il *punto critico* (Annales de Ch. et de Phys. s. 2<sup>a</sup>, v. 21, 22, IV 21).

« Amagat, 1878 e 1891 (Comptes-Rendus) estese il digramma delle isoterme a più larghi limiti di temperatura e pressione.

« Pictet et Cailletet, 1877, Hautefeuille, et Chappuis, 1882, Wroblewski e Olzewski, 1883, confermarono il concetto teorico di temperatura critica, liquefacendo i gas permanenti come predisse Faraday (Journal etc.).

« Wolf e Haunay, 1881, presero per indizio di temperatura critica lo stabilirsi del livello nei tubi capillari.

« Vincent, et Schappuis, 1886, misurarono la temperatura critica facendo la media delle temperature vicine alla sparizione del menisco, (Journal, s. 2<sup>a</sup> v. I, V).

« Ramsay, Haunay, 1880, Jamin, 1883, Cailletet et Mathias, 1886, Cailletet et Collardeau, 1889 (l. c. I, X, s. 2<sup>a</sup>, v. I, II, V, VIII), e poi nel 1891 (Comptes Rendus 563), ritengono che lo stato liquido perduri dopo la sparizione del menisco, perchè conserva le proprietà spettroscopiche, e quella di disciogliersi sostanze solide e di colorarsi, mentre il vapore non ne manifesta

alcuna. Golitzine ne vede una prova nel fatto che il menisco scompare a diverse altezze nel tubo, secondo le diverse quantità del corpo.

« Cailletet, et Collardeau lo dimostrarono *coll'esperienza del tubo ad O*, che consisteva nell'inchiudervi del mercurio o acido solforico, sulle cui superficie libere disponevano due diverse colonne liquide di acido carbonico producendo un dislivello. Col riscaldamento diminuiva il dislivello, ma non essendo cessato allo sparire del menisco, quei signori conchiusero che la temperatura critica non è temperatura di eguale densità dei due stati, nè di ebollizione totale; ma di miscuglio di liquido e vapore più o meno denso secondo il rapporto delle loro masse. Il corpo passa dallo stato liquido a quello di gas con variazione continua della densità, per uno stato intermedio di dissoluzione di liquido e di vapore

« Wroblewski, 1886, (Journal II, V) non persuaso che la isoterma critica sia limite tra i due stati liquido e gas, sostituisce le sua *curva fondamentale*, cioè la curva delle tensioni massime dei vapori; prolungata oltre al punto critico colla curva delle pressioni dei prodotti minimi  $p v$  che sembra coincidere colla curva della densità critica (fig. E e C). Le curve di eguali densità cadono al disopra (regione del liquido), o al disotto (regione del gas) secondochè la densità è maggiore o minore della critica.

« Cailletet et Collardeau, 1889, osservando che le curve di tensione massima dell'acido carbonico coincidevano fino alla sparizione del menisco, e poi divergevano per ogni rapporto del liquido al suo vapore, tennero per punto critico il punto di divergenza. Accortisi nel 1891 sull'acqua che variando assai quel rapporto, il diagramma prendeva una configurazione penniforme; limitarono le diverse quantità del corpo per poter raggiungere lo stato critico e misurarne gli elementi.

« Gli stessi autori costruirono direttamente le linee dei volumi specifici del liquido e del vapore, misurando il volume occupato dal liquido allo scomparire dell'ultima bollicina di vapore colla compressione o al ricomparire rarefacendo; similmente il volume del vapore allo scomparire l'ultima goccia di liquido colla rarefazione e viceversa. Il punto d'incontro delle due linee è il critico.

« Avenarius non ottenne un incontro soddisfacente (vedi A. Battelli, Memorie della R. Accad. delle Sc. di Torino, XL, XLI, s, 2<sup>a</sup>).

« Amagat, 1892 (Journal, luglio) modificò questo metodo, misurando i volumi  $V$  e  $V'$  del liquido e vapore del corpo in istato d'equilibrio normale ad ogni temperatura, sulle curve di rapporto costante  $\frac{V}{V'} = \text{cost.}$ ; e misurando le variazioni  $\Delta V$  e  $\Delta V'$  al variare del volume totale colla compressione per ogni temperatura, dette  $D$  e  $D'$  le due densità ne calcolava i valori colla relazione dei vapori saturi:  $\frac{\Delta V}{\Delta V'} = \frac{D'}{D}$ , e colla seguente:  $D V + D' V' = P$

che dà il peso della massa inchiusa. Ottenne una curva (fig. E) sensibilmente parabolica, il cui diametro, luogo delle medie delle densità, è rettilineo e leggermente inclinato sull'asse delle temperature. L'estremità (C) del diametro è punto critico; e la sua ordinata (isoterma critica) determina il punto (C) critico sulla curva delle tensioni massime. Sullo stesso diagramma costruì la curva dei volumi specifici, col diametro perpendicolare a quello delle densità, e ne dimostrò la reciproca dipendenza.

« Lasciando altri lavori che non hanno metodi speciali ma sono diretti ad estendere il campo delle esperienze, ricordo la Memoria di H. Pellat, *Sulla definizione e determinazione del punto critico* (Journal, giugno 1892). Dalla considerazione delle isoterme di Andrews prevede i risultati dei sig.<sup>1</sup> Cailletet, e Collardeau: *Il liquido e il vapore persistono con densità diverse oltre la temperatura di sparizione del menisco*. Ragiona così: « L'esperienza « prova che si può variare in larghi limiti il rapporto della massa liquida « a quella del vapore, eppure avviene la sparizione a certa temperatura, « prima per conseguenza che la retta (C' C) figurativa dello scaldamento a « volume (critico) costante incontri la curva (MCN) dei volumi specifici ». La Memoria arriva a questa conclusione: « E impossibile conservare lo stesso « nome alla temperatura  $t_c$  di sparizione del menisco, e alla critica  $T_c$ . Non « si sa di certo se  $t_c$  sia la stessa per un medesimo corpo; del resto  $t_c$  non « riguarda che il fenomeno di sparizione ».

« Le mie esperienze, si riducono a tre gruppi:

« I. Applicazione dell'esperienza del tubo ad O all'etere comune.

« II. Produzione del fenomeno di Cagniard-Latour con tubi semplici contenenti diverse quantità di etere.

« III. Produzione dello stesso comparativa, con due o tre tubi riscaldati nello stesso bagno.

« Preparazione. — Ho scelto l'etere comune perchè ad esso non fu applicata da alcuno la prova del tubo ad O. Nelle prime prove usai dell'etere favoritomi gentilmente dal prof. Cannizzaro, e rettificato da me all'Istituto Chimico. Lo lavai ripetutamente con acqua distillata, lo distillai più volte sulla calce; finalmente col sodio levai le ultime tracce di acqua. Feci le ultime prove con etere purissimo donato a quest'uopo dall'illustre Pictet al prof. Blaserna.

« Lavai diligentemente i tubi di vetro con potassa, con acido nitrico, con acqua distillata, e li asciugai con aria calda. Per eliminare l'aria risciacquava il tubo collo stesso etere, lo riempiva e lo riscaldava a bagnomaria, facendo evaporare finchè restava la quantità di etere che io desiderava, e tosto lo chiudeva al cannello. Il tubo ad O fu costruito da Augusto Zanchi sottomeccanico dell'Istituto fisico di Roma; ha i due lati raccostati e paralleli per comodità di misura e per uniformità di riscaldamento.

« L'apparecchio di riscaldamento consta: 1.° Di un astuccio cilindrico di ghisa, chiuso alla base di doppia reticella, con due fessure ( $aa' bb'$ ) sullo



stesso piano meridiano che permettono d'illuminare e osservare l'interno. 2.° D'un vaso di vetro sottile pel bagno, vestito di reticella nella parte inferiore, sospeso lungo l'asse del cilindro senza toccare le pareti nè il fondo. Il bagno era di olio di colza. 3.° D'un tubo di vetro aperto disposto simmetricamente all'asse del vaso, con una strozzatura verso la base che serviva a tenere sospesi in mezzo al bagno i tubi di prova inchiusi.

« Il riscaldamento era fatto con una lampada Bunsen opportunamente regolata: l'illuminazione con una fiamma di gas a ventaglio.

« *Modo di procedere nell'esperienza del tubo ad O.* — Il tubo era della forma descritta nella fig. (a). Conteneva tanto mercurio che le superficie di livello arrivavano ai lati paralleli: il resto era occupato dall'etere: il rapporto iniziale dei volumi del liquido e del suo vapore era  $\frac{v}{v'} = \frac{5}{7}$  a 18° C.

« Distribuiva inizialmente l'etere in parti disuguali nei due lati del tubo, sicchè producevano un dislivello nel mercurio: e poi riscaldava l'apparecchio lentamente. Non procedeva alle misure se prima non era sicuro che il riscaldamento era uniforme: il che era facile a riconoscere perchè il tubo accusava tosto la diversa temperatura dei due lati funzionando da apparecchio distillatore. — Leggeva sul termometro le temperature e misurava col catetometro i dislivelli corrispondenti nel mercurio, come dice la seguente tavola:

| I. prova |            | II. prova |            | III. prova |            | IV. prova |            |
|----------|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| temp.    | dislivello | temp.     | dislivello | temp.      | dislivello | temp.     | dislivello |
|          | m.m.       |           | m.m.       |            | m.m.       |           | m.m.       |
| 142°     | 3,23       | 148°      | 3,27       | 145°       | 0,90       | 144°      | 2,76       |
| 157°     | 2,90       | 170°      | 2,66       | 162°       | 0,86       | 160°      | 2,55       |
| 173°,5   | 2,40       | 176°      | 2,41       | 165°,5     | 0,83       | 168°      | 2,36       |
| 182°     | 1,96       | 181°      | 2,10       | 178°       | 0,76       | 179°      | 1,96       |
| 188°     | 1,46       | 185°      | 1,86       | 184°       | 0,65       | 183°      | 1,62       |
| 194°,2   | 0,60       | 190°      | 1,40       | 190°       | 0,50       | 185°      | 1,46       |
| 195°     | 0,47       | 193°,5    | 0,85       | 194°       | 0,26       | 187°      | 1,36       |
| 196°,2   | 0,00       | 195°      | 0,50       | 195°,9     | 0,00       | 189°      | 1,10       |
|          |            | 196°      | 0,00       |            |            | 191°      | 0,92       |
|          |            |           |            |            |            | 193°      | 0,68       |
|          |            |           |            |            |            | 194°,5    | 0,40       |
|          |            |           |            |            |            | 196°      | 0,00       |

« I dislivelli sono segnati in mm. ma in realtà erano numeri proporzionali; inoltre sono ridotti ad una stessa temperatura per mezzo della formula  $h_o D_o = h_i D_i$  ( $h$  e  $D$  sono dislivello e densità del mercurio), colla tavola delle densità del mercurio di von Levy, tolta dal Landolt. Non ho fatto le



solite correzioni termometriche perchè le misure non hanno valore assoluto ma relativo. Colla tavola ho costruito un diagramma portando le temperature sull'asse delle ascisse e i dislivelli sull'asse delle coordinate; e ne ho ricavato la seguente tabella che indica l'andamento del dislivello alle diverse temperature:

| temp.       | I. prova<br>dislivello | II. prova<br>dislivello | III. prova<br>dislivello | IV. prova<br>dislivello |
|-------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 140°        | 3,27                   | 3,40                    | 0,90                     | 2,83                    |
| 145°        | 3,18                   | 3,32                    | 0,89                     | 2,78                    |
| 150°        | 3,07                   | 3,21                    | 0,88                     | 2,70                    |
| 155°        | 2,96                   | 3,10                    | 0,87                     | 2,62                    |
| 160°        | 2,84                   | 2,98                    | 0,85                     | 2,54                    |
| 165°        | 2,70                   | 2,84                    | 0,83                     | 2,41                    |
| 170°        | 2,53                   | 2,66                    | 0,81                     | 2,28                    |
| 175°        | 2,32                   | 2,48                    | 0,78                     | 2,10                    |
| 180°        | 2,05                   | 2,18                    | 0,72                     | 1,87                    |
| 185°        | 1,71                   | 1,84                    | 0,63                     | 1,50                    |
| 190°        | 1,20                   | 1,37                    | 0,50                     | 1,05                    |
| <b>193°</b> | <b>0,82</b>            | <b>0,92</b>             | <b>0,34</b>              | <b>0,68</b>             |
| 195°        | 0,47                   | 0,53                    | 0,17                     | 0,32                    |
| <b>196°</b> | <b>0,00</b>            | <b>0,00</b>             | <b>0,00</b>              | <b>0,00</b>             |

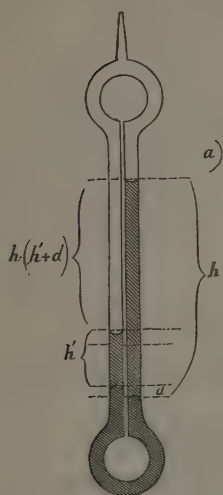
« La temperatura 193° segna la sparizione del menisco; 196° segna il livello del mercurio. Evidentemente il risultato è quello stesso di Cailletet: alla sparizione rimane un dislivello diverso secondo il valore iniziale. È confermato da un fatto sempre da me osservato sulla posizione relativa dei due menischi, che prima della sparizione mantenevano distanza uguale, ma dopo *riapparivano alla stessa distanza, ovvero livellati, secondochè la temperatura si abbassava tosto, ovvero a qualche grado (3° almeno) sopra la temperatura di sparizione.* Inoltre è da notarsi: che il livello del mercurio era raggiunto a 196° col solo riscaldamento, indipendentemente dal dislivello iniziale, e che il dislivello dapprincipio decresce lentamente, poi rapidamente; *l'andamento segna approssimativamente quello della differenza delle densità del liquido e del vapore.*

« Infatti chiamando  $D_l$ ,  $D_v$ ,  $D_m$ , le densità del liquido, del vapore e del mercurio,  $h$  e  $h'$  l'altezza delle colonne d'etere liquido; sarà  $h - (h' + d)$  quella del vapore che tende a stabilire il livello del mercurio. Per la legge d'idrostatica che esprime le condizioni d'equilibrio di più liquidi in vasi comunicanti si avrà:

$$hD_l = dD_m + h'D_l + [h - (h' + d)]D_v$$

« Per conoscere l'andamento della differenza delle densità si può scrivere:

$$(h - h') (D_t - D_v) = dD_m - dD_v \quad (1)$$



« Ora il dislivello  $h - h'$  dell'etere cresce così poco colla temperatura, che si può considerare come costante.  $D_m$  è costante perchè si riduce alla temperatura iniziale. Il termine  $dD_v$  è piccolo assai ad ogni temperatura e tende allo zero con  $d$ . Si può quindi ritenere che la differenza  $D_t - D_v$  sia sensibilmente proporzionale al dislivello  $d$  del mercurio c. d. d.

« Inoltre al limite per  $d = 0$  cioè quando è raggiunto il livello del mercurio si avrà dalla (1)

$$(h - h') (D_t - D_v) = 0 \quad (2)$$

ma  $h - h'$  non tende a zero, ma a crescere colla temperatura per la legge della dilatazione, dunque sarà:  $D_t - D_v = 0$  che è la relazione di definizione di stato critico. Era mia intenzione di riscontrare colla mia esperienza questo fatto fisico dell'uguaglianza delle due densità

allo sparire del menisco;  $D_t = D_v$ ; ma in vero non riuscì la prova: a  $193^\circ$  sparve il menisco cioè  $h - h'$  divenne indeterminato; a  $196^\circ$  ebbi  $d = 0$ , ma non si può dire che:  $D_t - D_v = 0$  non avendovi separazione dei due stati; piuttosto ottenni uno stato equivalente a  $h - h' = 0$  cioè una distribuzione omogenea della massa nel tubo, e n'è prova il fenomeno inverso della condensazione dell'etere in parti eguali nei due lati del tubo. Per rendermi conto di questo risultato, ricorsi ad altre esperienze, che riferisco, riservandomi a trarre tutte le conclusioni in altro scritto.

« II. Riscaldai separatamente una dozzina di tubi semplici, ma per gli inevitabili scoppi non ne conservai che sette, sui quali misurai il rapporto dei volumi del liquido e del vapore alla temperatura ordinaria  $18^\circ$  C. che

$$\text{segno: } \frac{v}{v'} = \frac{1}{4}, \frac{2}{5}, \frac{1}{2}, \frac{6}{11}, \frac{4}{5}, \frac{9}{10}, \frac{7}{5}.$$

« Nel tubo dove il rapporto era  $\frac{v}{v'} = \frac{1}{4}$  la colonna liquida crebbe di qualche mm., poi diminuì finchè evaporò totalmente il liquido.

« Nel tubo dove il rapporto era  $\frac{v}{v'} = \frac{7}{5}$  il liquido dilatò fino a riempire il tubo condensando tutto il vapore.

« Negli altri tubi dove il rapporto era  $\frac{v}{v'} = \frac{1}{2}, \frac{6}{11}, \frac{4}{5}, \frac{9}{10}$  il menisco si innalzò fino ad un certo limite per ogni rapporto e poi scomparve.

« Nel tubo dove il rapporto iniziale era  $\frac{v}{v'} = \frac{4}{5}$  il rapporto finale era incirca  $\frac{v}{v'} = \frac{8}{1}$ . La misura è difficile a farsi col catetometro perchè il menisco s'innalza con moto sensibile. Nel tubo  $\frac{v}{v'} = \frac{2}{5}$  il menisco s'alzò quasi un centimetro poi ricalò alla posizione iniziale e scomparve. Si può conchiudere: *che i rapporti limiti entro i quali può avvenire la sparizione del menisco sono compresi:*

« Il rapporto limite inferiore tra  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{2}{5}$ .

« Il rapporto limite superiore tra  $\frac{9}{10}$  e  $\frac{7}{5}$ .

« Il rapporto  $\frac{v}{v'}$  tende ad un valore massimo colla temperatura tanto maggiore quanto più l'iniziale è vicino al limite superiore; sicchè  $\frac{v}{v'}$  varia tanto meno quanto più s'accosta al limite inferiore che perciò si dovrebbe mantenere costante.

« III. Prove comparative. — Riscaldai nello stesso bagno due tubi dove  $\frac{v}{v'} = \frac{9}{10}$ ,  $\frac{6}{11}$ ; e potei far scomparire e ricomparire il menisco più volte nel primo, senza che nell'altro accennasse neppure. Rifeci la prova con tre altri tubi e già era scomparso nel primo e nel secondo dov'era maggiore il rapporto  $\frac{v}{v'}$  quando scoppiò l'apparecchio. Finalmente ne preparai altri tre tagliati dalla stessa canna di vetro, colla stessa lavatura, e chiusi al cannello colle stesse precauzioni, sempre coll'etere di Pictet. La prima prova fu fatta a riscaldamento lentissimo: *il menisco scomparve secondo l'ordine decrescente dei rapporti:*

$$\frac{v}{v'} = \frac{2}{5}, \frac{2}{4}, \frac{4}{5} = \frac{8}{20}, \frac{10}{20}, \frac{16}{20}.$$

Fra la sparizione del III e del II, intervallo: 58"

Fra la " del II e del I, " 63".

« Il menisco riapparve nell'ordine inverso:

tra la apparizione del I e del II, intervallo: 50"

" del II e del III " 41".

« Rifeci le prove col termometro, costruito da Baudin:

« La sparizione del menisco avvenne nel tubo :

|             |                                |         |         |
|-------------|--------------------------------|---------|---------|
| di rapporto | $\frac{v}{v'} = \frac{16}{20}$ | a temp. | 189°,8  |
| "           | $\frac{v}{v'} = \frac{10}{20}$ | "       | 190°,0  |
| "           | $\frac{v}{v'} = \frac{8}{20}$  | "       | 190°,3. |

Gli intervalli di tempo tra le due sparizioni erano: 44" e 53", tra le apparizioni in ordine inverso: 38" e 31". La apparizione avviene costantemente alla stessa temperatura della sparizione.

« *Di qui si può concludere che la temperatura di sparizione del menisco non è costante per uno stesso corpo; ma dipende dalla diversa quantità del corpo che s'inchiude in dato volume.*

« Lasciando ogni discussione, noto soltanto che il punto di sparizione si può colpire con molta precisione perchè il menisco diviene piano e presenta sulla faccia inferiore una riflessione totale che lo rende splendente; e allo sparire s'oscura essendo sostituito da una sezione opaca che dà l'apparenza d'una strozzatura nelle generatrici del tubo che non sembrano più spezzate ma incurvate verso l'asse del tubo. Pare che gli indici di rifrazione varino con continuità. La riapparizione è preceduta da una nubecola bianchissima, che svanisce restringendosi in un disco splendente colpito da doppia pioggia apparente, all'ingiù pel condensarsi dei vapori sovrasaturi, all'insù per lo sprigionarsi del vapore dalla massa liquida.

« NB. La diversità delle temperature di sparizione nella I e nella III esperienza si deve alla diversità dell'etere usato; inoltre nella I adoperai il termometro di Solaz, nella III quello di Baudin ».

**Fisica.** — *Il punto critico e il fenomeno di sparizione del menisco, nel riscaldamento d'un liquido a volume costante.* Nota di GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Elettricità.** — *Sur le champ électrique tournant.* Nota dell'ing. DÉSIRÉ KORDA, presentata dal Socio BLASERNA.

« J'ai l'honneur de vous prier de vouloir bien faire droit à ma réclamation suivante:

« Je viens de lire dans le fascicule du 16 octobre des « Rendiconti delle sedute della R. Accademia dei Lincei » la communication de M. Riccardo Arnò

sur le champ électrique tournant. Or j'ai exécuté, il y a déjà plus d'un an, au Laboratoire de Recherches (Physique) à la Sorbonne chez M. le Professeur Lippmann, un appareil (un condensateur que j'utilise à la fabrication de l'ozone), dans lequel j'ai réalisé le champ électrostatique à axe tournant. Le brevet de cet appareil fut demandé en France le 30 janvier 1892 et fut accordé le 2 Mai 1892 sous le N.º 219033 et sous le titre que voici: « dispositif d'un champ électrostatique à axe tournant etc. etc. » La description en a paru dans le numéro du 18 juin 1892 du journal bien connu « La Lumière Electrique », page 583 (tome XLIVº), où il est dit textuellement:

« Au moyen de 4 balais, on peut prendre du collecteur de n'importe « quelle dynamo deux courants alternatifs ayant un quart de retard l'un sur « l'autre. Il s'ensuit que si l'on relie le tube *a* à l'un pôle et le tube *c* à « l'autre pôle d'un des courants, et, d'un autre côté, le tube *b* à l'un pôle « et le tube *d* à l'autre pôle de l'autre courant (chacun de ces pôles est re- « présenté par un des 4 balais), on obtiendra de cette façon une différence « alternative de potentiel entre *a* et *c* qui aura également un quart d'onde « de déphasage par rapport à la différence de potentiel réalisée entre *b* et *d*, « c'est à dire que, quand la première aura sa valeur maxima, la seconde sera « zéro et inversement ».

« Le résultat sera *un champ électrique dont les lignes de force ont « une direction tournante* ».

« Il est, du reste, tout à fait indifférent, comment je produis les deux courants déphasés. Le mode que j'ai indiqué a l'avantage d'être très simple.

« Je tiens d'autant plus à sauvegarder ma priorité qu'à la séance du 14 novembre dernier de l'Académie Royale des sciences de Hongrie, j'ai fait présenté par M. Coloman Szily, secrétaire perpétuel, un travail approfondi sur la théorie du champ électrostatique en question, où j'ai également tenu compte, entre autres, de la loi empirique formulée pour l'hystérésis diélectrique par M. Steinmetz et où j'indique mon *petit moteur électrostatique* biphasé, réalisé au moyen des 4 quadrants d'un électromètre de Sir William Thomson, travail qui sera reproduit prochainement en langue française dans les « *Naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn* » de la dite Académie, ainsi que publié en France.

« Par contre je n'ai pas employé mon dispositif à la mesure du retard de la polarisation des diélectriques, dû à l'hystérésis, et, sous ce rapport, je rends hommage à l'application intéressante que compte en faire M. Arnó ».



**Chimica-fisica.** — *Sul potere rifrangente del fosforo. I. Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata a nome del Corrispondente NASINI.

« Le determinazioni che si hanno sul potere rifrangente delle combinazioni inorganiche ed organiche del fosforo non sono molte: manca assolutamente uno studio metodico sopra di esse. Per consiglio del prof. Nasini io ho intrapreso una lunga serie di esperienze allo scopo specialmente di studiare se e quali relazioni esistano tra le variazioni del potere rifrangente dell'elemento e le variazioni nella forma delle sue combinazioni o, per una stessa forma, nella natura degli elementi che fanno parte del composto. In questa prima Nota espongo i risultati che si riferiscono al fosforo elementare nei diversi stati di aggregazione e ad alcune delle sue combinazioni coll'idrogeno, coi radicali organici e cogli alogeni.

« Alcune sostanze tanto in questo che nei seguenti lavori furono esaminate in soluzione: il potere rifrangente della sostanza disciolta fu dedotto colla semplice formula dei miscugli; visto lo scopo del lavoro credo che l'approssimazione che si ha sia più che sufficiente per venire a delle conclusioni positive <sup>(2)</sup>.

« Le esperienze ottiche furono eseguite o con un refrattometro totale di Pulfrich <sup>(3)</sup> o con uno spettrometro di Eiss in Vienna, messo gentilmente a nostra disposizione dal prof. Battelli e che permette l'approssimazione di 10'': le misure si riferiscono sempre alla riga D dello spettro solare. I pesi specifici dei liquidi e delle soluzioni furono determinati rispetto all'acqua a 4° e ridotti al vuoto. Oltre ai risultati miei, riporto anche quelli ottenuti da altri sperimentatori.

« Come rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga D furono adottati i valori da me appositamente calcolati per la formula  $n$  <sup>(4)</sup>: per la formula  $n^2$  i valori calcolati dal Conrady <sup>(5)</sup>.

« **FOSFORO.** — Sul fosforo elementare solido, liquido e in soluzione nel solfuro di carbonio sono state fatte sino dal 1870 determinazioni dal Gladstone

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(2) Nasini e Costa, *Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti*, pag. 9 (Pubblicazione dell'Istituto chimico di Roma, anno 1891).

(3) Pulfrich, *Das Totalrefractometer* etc. Leipzig. W. Engelmann, 1890.

(4) F. Zecchini, *Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio*. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche ecc. Vol. I, 2° sem. pag. 180. Anno 1892.

(5) Zeitschrift für physikalische Chemie. T. III, pag. 226, anno 1889.

e dal Dalo<sup>(1)</sup> e più recentemente dal Damien<sup>(2)</sup>; sul fosforo gassoso abbiamo delle esperienze del Le Roux<sup>(3)</sup>. Non riporto che i dati che più ci interessano.

« Il Gladstone trovò i seguenti valori:

|                 | $\mu_A$ | $\mu_D$ | $P \frac{\mu_D - 1}{d}$ | $P \frac{\mu_D^2 - 1}{d}$ |
|-----------------|---------|---------|-------------------------|---------------------------|
| Fosforo solido  | —       | 2.1168  | —                       | 18.68                     |
| Fosforo liquido | 2.0389  | 2.0746  | 18.89                   | —                         |

« Il Damien sperimentò sopra il fosforo solido e liquido per le righe  $\alpha \beta \gamma$  dello spettro dell'idrogeno: calcolò i valori  $\frac{\mu - 1}{d}$  (costante A della formula del Cauchy) e trovò che c'era buon accordo tra i dati relativi all'elemento solido e a quelli relativi al liquido: il Landolt<sup>(4)</sup> calcolò poi i valori  $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d}$  e trovò pure un accordo soddisfacente, ma in grado minore. Dato questo accordo mi limito a riportare i numeri che si riferiscono a una determinazione qualsiasi, p. es. a quella sul fosforo solido alla temperatura di 29.2°.

$$d_4^{29.2} = 1.8244; \mu_{n_\alpha} = 2.09300; \mu_{n_\beta} = 2.15831; \mu_{n_\gamma} = 2.19885$$

da cui il Damien calcolò le seguenti costanti della formula di Cauchy:

$$A = 2.02478; B = 2.67467; C = 11.464$$

per mezzo delle quali si può dedurre:

$$\mu_D = 2.11131$$

e quindi:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.60914; P \frac{\mu_D^2 - 1}{d} = 18.68; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.29348; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 9.10.$$

« Come si vede c'è un eccellente accordo tra le esperienze del Gladstone e quelle del Damien.

« Il Le Roux sperimentò sul fosforo gassoso rispetto alla luce solare che faceva passare a traverso un vetro rosso, sembrerebbe alla temperatura del rosso scuro: ecco i suoi risultati:

$$\text{indice assoluto} = 1.001364; \text{densità} = 4.335$$

(è la densità di vapore data dal Dumas).

« Non credo opportuno di dedurre il potere rifrangente atomico dell'elemento, giacchè mancano i dati necessari e non potrei fare che dei calcoli troppo arbitrari.

(1) J. H. Gladstone, *On the Refraction Equivalents of the Elements*. Transactions of the Royal Society. Vol. CLX, part. I, pag. 9, anno 1870.

(2) Journal de Physique. T. X, pag. 394, anno 1881.

(3) Annales de Chimie et de Physique, 3<sup>e</sup>, LXI, pag. 385, anno 1861.

(4) H. Landolt, *Ueber die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen* Berl. Ber. t. XV, pag. 1031, anno 1882.

« Dalle esperienze del Gladstone e del Dale sopra il fosforo sciolto nel solfuro di carbonio non ho potuto ricavare la rifrazione atomica dell'elemento, giacchè manca il percentuale delle soluzioni.

« IDROGENO FOSFORATO  $\text{PH}_3$ .— Sull'idrogeno fosforato vi è una esperienza del Dulong<sup>(1)</sup> fatta rispetto alla luce bianca: la densità rispetto all'acqua a 4° è stata calcolata dal Brühl<sup>(2)</sup>:

$$\mu^{(0^\circ-760\text{mm})} \text{ luce bianca} = 1.000789; d_4^{(0^\circ-760\text{mm})} = 0.0015200$$

da cui:

$$\frac{\mu-1}{d} = 0.5191; P \frac{\mu-1}{d} = 17.65; \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 0.3461; P \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 11.77.$$

« Si deduce:  $n$   $n^2$

« Rifrazione atomica di P 13.75 8.63

« Sull'idrogeno fosforato liquefatto vi è una esperienza del Bleekrode<sup>(3)</sup> eseguita alla temperatura di 18° rispetto alla luce bianca:

$$d = 0.622; \mu = 1.323$$

$$\frac{\mu-1}{d} = 0.519; P \frac{\mu-1}{d} = 17.65; \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 0.322; P \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 10.95.$$

« Quindi:

$n$   $n^2$

« Rifrazione atomica di P 13.75 7.81

« L'accordo è eccellente tra le due determinazioni.

« TRIETILFOSFINA  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — Il prodotto proveniva dalla fabbrica Kahlbaum: fu rettificato e bolliva alla temperatura di 128°:

$$d_4^{18.6} = 0.80006; \mu_n = 1.45799$$

$$\frac{\mu_n-1}{d} = 0.57245; P \frac{\mu_n-1}{d} = 67.55; \frac{\mu_n^2-1}{(\mu_n^2+2)d} = 0.34105; P \frac{\mu_n^2-1}{(\mu_n^2+2)d} = 40.24.$$

« Di qui:

$n$   $n^2$

« Rifrazione atomica di P 17.24 9.47

« JODURO DI TETRAETILFOSFONIO  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$ . — Fu preparato coi soliti metodi della fosfina trietilica: una determinazione di jodio dette:

| J | % | trovato | calcolato per $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ |
|---|---|---------|----------------------------------------------------------|
|   |   | 46.93   | 46.35                                                    |

« Fu esaminata una soluzione acquosa che ne conteneva il 14.6034°: per l'acqua furono presi i seguenti valori che si riferiscono alle esperienze del Rühlmann:

$$\mu_n \text{ a } 20^\circ = 1.33294; d_4^{20} = 0.99826$$

(1) Annales de Chimie et de Physique. 2<sup>a</sup> t. XXXI, pag. 154, anno 1826.

(2) J. V. Brühl, *Ueber die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dämpfe etc.* Zeitschrift für physikalische Chemie. T. VII, pag. 1, anno 1891.

(3) Proceedings London Roy. Soc. t. XXXVII, pag. 339, anno 1884.

(Tabelle, Landolt-Börnstein):

$$\frac{n_D - 1}{d} = 0.33352; \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = 0.20602.$$

« Per la soluzione ottenemmo:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.34367; \frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.40300; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 110.42$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.21081; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.23885; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 65.44.$$

« Da cui:

|                         |       |       |
|-------------------------|-------|-------|
| $n$                     | $n^2$ |       |
| Rifrazione atomica di P | 18.24 | 10.29 |

« TRICLORURO DI FOSFORO  $\text{PCl}_3$ . — Su questo composto abbiamo delle determinazioni del Gladstone e del Dale (<sup>1</sup>), del Haagen (<sup>2</sup>), del Nasini e del Costa (<sup>3</sup>).

« Il Gladstone e il Dale trovarono come equivalente di rifrazione il numero 48.3 per la riga A dello spettro solare, numero assai differente da quelli trovati dagli altri sperimentatori. Il Haagen trovò per la riga  $\alpha$  dello spettro dell'idrogeno:

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.3222; P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 44.30.$$

« Il Nasini e il Costa esperimentarono rispetto alle righe  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  dello spettro dell'idrogeno:

$$d_4^{15.4} = 1.59838; \mu_{H\alpha} = 1.51971; \mu_{H\beta} = 1.53302; \mu_{H\gamma} = 1.54306.$$

« Dai valori  $\mu_{H\alpha}$  e  $\mu_{H\beta}$  si sono calcolati le costanti A e B della formula di Cauchy:

$$A = 1.50356; B = 0.69631$$

da cui:

$$\mu_D = 1.52361$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.32759; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 45.04; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.19131; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 26.31.$$

« Di qui si deduce

|                         |       |       |
|-------------------------|-------|-------|
| $n$                     | $n^2$ |       |
| Rifrazione atomica di P | 14.89 | 8.32. |

« PENTACLORURO DI FOSFORO  $\text{PCl}_5$ . — Furono esaminate due soluzioni nel solfuro di carbonio. Del solfuro di carbonio furono determinate le costanti e fu trovato:

$$d_4^{26} = 1.24018; \mu_D = 1.61631$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.49695; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.28189.$$

(<sup>1</sup>) Loco citato.

(<sup>2</sup>) Pogg. Ann. T. CXXXI, pag. 117, anno 1861.

(<sup>3</sup>) Loco citato, pag. 111. Per un errore di calcolo è ivi dato un numero erroneo per il valore  $P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d}$ . Invece di 34.03 si deve porre il numero 26.14.

I. Pentacloruro di fosforo 6.5191 %

$$d_4^{26.1}=1.26323; \mu_D=1.61239$$

$$\frac{\mu_D-1}{d} (\text{sol.})=0.48478; \frac{\mu_D-1}{d} (\text{sost.})=0.31032; P \frac{\mu_D-1}{d} = 64.70$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} (\text{sol.})=0.27532; \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} (\text{sost.})=0.18116; P \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 37.77.$$

« Da cui:

|                                       |                |
|---------------------------------------|----------------|
| n                                     | n <sup>2</sup> |
| « Rifrazione atomica di P      14.45. | 7.71           |

II. Pentacloruro di fosforo 6.0775 %.

$$d_4^{24.4}=1.26114; \mu_D=1.61323$$

$$\frac{\mu_D-1}{d} (\text{sol.})=0.48625; \frac{\mu_D-1}{d} (\text{sost.})=0.32089; P \frac{\mu_D-1}{d} = 66.91$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} (\text{sol.})=0.27608; \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} (\text{sost.})=0.18610; P \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 38.80.$$

« Da cui:

|                                      |                |
|--------------------------------------|----------------|
| n                                    | n <sup>2</sup> |
| « Rifrazione atomica di P      16.65 | 8.81           |

« Le esperienze, come è facile a comprendersi, sono assai difficili e quindi non era da sperarsi, che si potessero avere dei numeri esattissimi: nondimeno i risultati ottenuti non lasciano alcun dubbio che gli stessi valori ottici del fosforo e del cloro che valgono per il triclورو valgono anche per il pentacloruro.

« OSSICLORURO DI FOSFORO POCl<sub>3</sub>. — Sull'ossicloruro di fosforo c'è una determinazione del Gladstone e del Dale<sup>(1)</sup> che trovarono come suo equivalente di 'rifrazione il numero 43.79 per la riga A dello spettro solare. Io sperimentai sopra un prodotto proveniente dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino che rettificai con tutte le cure e che bolliva a 108.5°-109.5°. Il peso specifico lo calcolai mediante la formula del Thorpe<sup>(2)</sup>

$$V_t=1+0.001064309 \, t+0.00000112666 \, t^2+0.000000005299 \, t^3$$

essendo  $d^0=1.71163$ .

« Feci due determinazioni:

I.  $d_4^{25.1}=1.66580; \mu_D=1.46019$

$$\frac{\mu_D-1}{d}=0.27626; P \frac{\mu_D-1}{d}=42.41; \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}=0.16448; P \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}=25.25$$

II.  $d_4^{26.6}=1.66305; \mu_D=1.45921$

$$\frac{\mu_D-1}{d}=0.27613; P \frac{\mu_D-1}{d}=42.39; \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}=0.16445; P \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}=25.24.$$

(1) Loco citato.

(2) Berl. Ber. t. VIII, pag. 327, anno 1875.



« Da cui:

attribuendo all'ossigeno il valore così detto aldeidico:

|                           |      |       |
|---------------------------|------|-------|
|                           | $n$  | $n^2$ |
| « Rifrazione atomica di P | 8.92 | 4.97  |

attribuendo invece all'ossigeno il valore così detto alcoolico:

|                           |      |       |
|---------------------------|------|-------|
|                           | $n$  | $n^2$ |
| « Rifrazione atomica di P | 9.60 | 5.74  |

« La presenza di un atomo di ossigeno come si vede ha fatto notevolmente diminuire il potere rifrangente del fosforo che ha qui circa la metà del valore che ha allo stato libero.

« SOLFOCLORURO DI FOSFORO  $\text{PSCl}_3$ . — Il solfocloruro di fosforo fu studiato dal Nasini e dal Costa <sup>(1)</sup> i quali trovarono:

$$d_4^{11.1} = 1.6535; \mu_{H_\alpha} = 1.56319; \mu_{H_\beta} = 1.57547; \mu_{H_\gamma} = 1.58607.$$

Dai valori  $\mu_{H_\alpha}$  e  $\mu_{H_\beta}$  ho calcolato le costanti A e B della formula di Cauchy:

$$A = 1.54829; B = 0.64243$$

da cui

$$\mu_D = 1.56679$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.34278; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 58.10; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.19750; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 33.48.$$

« Pel valore del fosforo, ammettendo che lo zolfo abbia la rifrazione atomica 14 ( $n$ ) e 8 ( $n^2$ ) che ha nei solfuri organici, si ricaverebbe

|                                  |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|
|                                  | $n$   | $n^2$ |
| « Rifrazione atomica del fosforo | 13.95 | 7.49  |

« I valori pel fosforo sono presso a poco gli stessi che nel cloruro, pur tenendo conto che la scelta dei numeri attribuiti allo zolfo è un po' arbitraria: ad ogni modo non si nota nel solfocloruro quella straordinaria diminuzione nel potere rifrangente che si osserva nell'ossicloruro.

« TRIBROMURO DI FOSFORO  $\text{PBr}_3$ . — Sul tribromuro di fosforo abbiamo una determinazione del Gladstone e del Dale: il Gladstone in una sua Nota <sup>(2)</sup> parla di questa determinazione, ma si limita a dire che l'equivalente di rifrazione del composto è 63.4, mentre sommando l'equivalente di rifrazione del fosforo (18.3) con quello di tre atomi di bromo (50.7) si avrebbe 69. Le determinazioni del Gladstone si riferiscono alla riga A dello spettro solare.

« Il tribromuro di fosforo che adoperai per le mie esperienze proveniva

(1) Loco citato. Anche qui è sbagliato il valore  $P \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 2}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d}$ : invece di 42.97 va posto

il numero 33.30.

(2) J. H. Gladstone, *On the specific Refractive Energy of Elements and Their Compounds*. Journ. Chem. Soc. New Series, vol. III, pag. 115, anno 1885.

dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: lo rettificai e bolliva alla temperatura di 173°. Il peso specifico lo calcolai colla formola data dal Pierre (1):

$$V_t = 1 + 0.00084720t + 0.00000043672t^2 + 0.000000002528t^3$$

essendo:  $d_0 = 2.9249$ :

da cui:

$$d_4^{26.6} = 2.85908$$

$$\mu_v = 1.69662$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.24365; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 66.03; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.13468; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 36.50.$$

|                                      |                |
|--------------------------------------|----------------|
| n                                    | n <sup>2</sup> |
| * Rifrazione atomica di P      20.01 | 9.72           |

\* C'è una differenza assai notevole fra la mia determinazione e quella del Gladstone; nondimeno valgono anche per il numero da me ottenuto le considerazioni che egli fece.

\* BIJODURO DI FOSFORO. PJ<sub>2</sub>. (2) — Preparai del bijoduro di fosforo e lo esaminai in soluzione nel solfuro di carbonio: pel solfuro di carbonio detti già le costanti ottiche quando parlai del pentacloruro di fosforo. Esaminai due soluzioni:

I. Bijoduro di fosforo 7.1896 %.

$$d_4^{23.3} = 1.30690; \mu_D = 1.62736$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.48004; \frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.26177; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 74.60$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.27131; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.13380; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 38.13.$$

II. Bijoduro di fosforo 6.3215 %.

$$d_4^{24} = 1.29873; \mu = 1.62592$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.48195; \frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.25975; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 74.03.$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.27254; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.13399; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 38.19.$$

\* Di qui si deduce prendendo la media delle rifrazioni molecolari:

|                                             |                |
|---------------------------------------------|----------------|
| n                                           | n <sup>2</sup> |
| * Potere rifrangente del fosforo      24.12 | 9.92.          |

(1) Annales de Chimie et de Physique. 3<sup>e</sup>, t. XX, pag. 5, anno 1847.

(2) Veramente la formola del bijoduro dovrebbe scriversi P<sub>2</sub>I<sub>4</sub>: ho determinato il suo peso molecolare per mezzo dell'innalzamento del punto di ebullizione delle soluzioni nel solfuro di carbonio ed ho ottenuto i seguenti valori che corrispondono alla formola doppia, essendo 23.7 l'innalzamento molecolare teorico:

|    | Concentrazione | Innalzamento termometrico | Coefficiente di innalzamento | Innalzamento molecolare<br>per P <sub>2</sub> I <sub>4</sub> |
|----|----------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| I  | 5.2388         | 0.23                      | 0.0437                       | 24.90                                                        |
| II | 3.8877         | 0.17                      | 0.0437                       | 24.90                                                        |

È notevole come il potere rifrangente del fosforo va aumentando dal cloruro passando al bromuro e al joduro: notevole è pure che mentre per la formula  $n$  si hanno valori tanto diversi, per la formula  $n^2$  si hanno invece dei valori crescenti sì, ma poco differenti gli uni dagli altri.

« TRIJODURO DI FOSFORO  $PJ^3$ . — Preparai del triioduro di fosforo e lo esaminai in soluzione nel solfuro di carbonio. Non potei sperimentare sopra soluzioni molto concentrate: una soluzione al 4 % era già talmente colorata che non permetteva di vedere la riga gialla. Credo inutile riportare i risultati delle esperienze da me fatte, giacchè stante la piccola concentrazione delle soluzioni e la difficoltà sia nel determinare il percentuale e il peso specifico di esse, sia nel fare le letture allo spettrometro, non mi fu possibile di avere numeri concordanti.

Confrontando le rifrazioni molecolari del triclorigenere e del tribromuro di fosforo con quelle atomiche degli elementi, si trova che per il cloruro tanto per la formula  $n$  che per la formula  $n^2$  c'è abbastanza accordo tra l'esperienza ed il calcolo; s'intende che quali rifrazioni atomiche degli elementi ho adottate quelle del fosforo che si ricavano dalle esperienze di Damien e quelle degli alogeni dedotte dall'esperienza diretta<sup>(1)</sup>, non quelle ricavate dallo studio dei composti organici.

|                                    |         |           |                  |
|------------------------------------|---------|-----------|------------------|
| « Rifrazione molecolare di $PCl_3$ | ( $n$ ) | 44.69     | calcolata        |
| »                                  | »       | »         | » 45.04 trovata  |
| »                                  | »       | ( $n^2$ ) | 26.44 calcolata  |
| »                                  | »       | »         | » 26.31 trovata. |

« Pel pentacloruro non ho fatto questo calcolo, giacchè i dati relativi a questa sostanza sono un po' più incerti.

|                                    |         |           |                  |
|------------------------------------|---------|-----------|------------------|
| « Rifrazione molecolare di $PBr_3$ | ( $n$ ) | 56.72     | calcolata        |
| »                                  | »       | »         | » 66.03 trovata  |
| »                                  | »       | ( $n^2$ ) | 34.68 trovata    |
| »                                  | »       | »         | » 36.50 trovata. |

« Mentre pel triclorigenere si ha la regola della somma, essa non si verifica più affatto pel tribromuro, come già il Gladstone aveva accennato.

« I risultati più importanti di questa prima Nota mi sembra sieno i seguenti:

« 1.° Che il potere rifrangente atomico del fosforo varia assai col variare degli elementi a cui esso è unito pur restando lo stesso il tipo di combinazione: così il potere rifrangente aumenta e per quantità assai forti dal cloruro andando al joduro: infatti mentre nel triclorigenere si hanno per la rifrazione atomica dell'elemento i valori 14.89 ( $n$ ), 8.32 ( $n^2$ ), nel bromuro si ha invece 20.01 ( $n$ ), 9.72 ( $n^2$ ) e nel bijoduro 24.12 ( $n$ ), 9.92 ( $n^2$ ); bene inteso

<sup>(1)</sup> Brühl, loco citato. Le esperienze pel cloro sono del Dulong e del Mascart, quelle del bromo del Mascart.

che dò con molta riserva i numeri che si riferiscono al bijoduro. Questo fatto trova analogia nell'altro scoperto dal Nasini e dal Costa che nei composti solfinici alogenati il massimo potere rifrangente spetta al joduro, il minimo al cloruro <sup>(1)</sup>;

« 2.° che nell'idrogeno fosforato  $\text{PH}_3$  si hanno dei valori minori assai che nei composti alogenati dello stesso tipo. Sarà opportuno notare che in modo analogo si comporta l'idrogeno solforato;

« 3.° Che nel joduro di tetraetilfosfonio si nota che il potere rifrangente molecolare è maggiore della somma di quelli della trietilfosfina e del joduro di etile: fatto questo analogo a quello osservato dal Nasini e dal Costa per i composti solfinici, tetinici e betainici;

« 4.° Che in alcuni casi il variare della forma di combinazione non influisce sensibilmente sulla rifrazione: bellissimo esempio ne sono il tri- e il pentacloruro di fosforo;

« 5.° Che l'ossicloruro di fosforo appartenente allo stesso tipo di combinazione del pentacloruro ha un potere rifrangente assai piccolo, cosicchè per il fosforo si ricava un valore che è circa la metà di quello che ha nei cloruri e una frazione più piccola ancora di quello che ha allo stato libero: ciò vale tanto per la formula  $n$  che per la formula  $n^2$ ;

« 6.° che la formula  $n$  in questi come in molti altri casi è una formula più costitutiva della formula  $n^2$ .

**Chimica Fisica.** — *Sul potere rifrangente del fosforo.*

II. *Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici.* Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata a nome del Corrispondente NASINI.

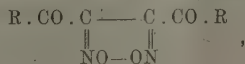
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canforico.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« Per dare ai miei studi sui perossidi delle diossime e sulle loro interessanti trasformazioni <sup>(3)</sup> un più largo sviluppo, ho dovuto preparare molte sostanze di questo genere, sia facendo reagire l'acido nitroso sopra alcuni com-

(1) Nasini e Costa, loco citato.

(2) In una prossima comunicazione dimostrerò che anche dai perossidi del tipo

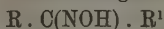


seguendo il metodo di riduzione da me ultimamente proposto, si può passare alle corrispondenti diossime.

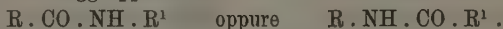
posti non saturi della serie aromatica, oppure per azione dell'idrossilamina sopra i dichetoni od isonitrosochetoni. Siccome fra questi ultimi composti ho scelto, naturalmente, quelli che sono più facilmente accessibili, così ho avuto occasione di preparare anche la nitrosocanfora, seguendo il metodo proposto da Claisen e Manasse (1).

« Sebbene io non intenda occuparmi del problema che riguarda la costituzione della canfora e dei suoi derivati, tuttavia avendo in questa circostanza osservata una elegante trasformazione della nitrosocanfora in imide canforica, comunico brevemente i risultati delle mie esperienze, nell'interesse principalmente di coloro, che si occupano di questo argomento.

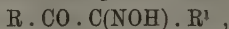
« È noto che le sostanze che contengono il residuo isonitroso (ossime)



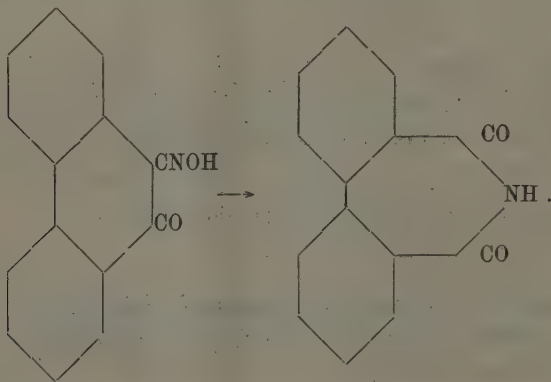
si possono, in generale, trasformare con facilità in composti isomeri (amidi), contenenti invece l'aggruppamento



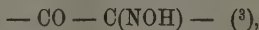
« Un'analogia trasformazione la possono subire anche gli isonitrosochetoni



ma le esperienze fatte in proposito sono pochissime. Un esempio di questo genere è stato dato da Wegerhoff (2) il quale ha ottenuta la difenimide dalla monossima del fenantrenchinone:



Ora, siccome l'isonitrosocanfora di Claisen e Manasse, contiene senza dubbio l'aggruppamento



(1) Berl. Berichte XXII, 530.

(2) Berl. Berichte XXI, 2356.

(3) Cazeneuve (Bulletin 51, I, 558; II, 199), descrive una nitrosocanfora, isomera a quella di Claisen e Manasse, che egli ottiene per riduzione della cloronitrosocanfora; egli ammette che il suo prodotto contenga il gruppo  $\begin{array}{c} -CH \cdot NO \\ | \\ -CO \end{array}$ . Questa formula mi pare



era da aspettarsi che anche questa sostanza dovesse trasformarsi nell'imide di un acido bibasico, in questo caso il canforico.

« L'esperienza ha pienamente confermata la mia previsione.

« Si discioglie un grammo di nitrosocanfora in circa 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato ed il liquido, lievemente colorato in bruno, viene riscaldato per cinque minuti a b. m. Diluendo con acqua si separano aghettini bianchissimi, che si purificano facilmente ricristallizzandoli un paio di volte dall'acqua bollente. Si ottengono in tal modo grandi squame, perfettamente incolori, che fondono a 243° (non corr.), ma che sublimano già poco al di sopra di 100°.

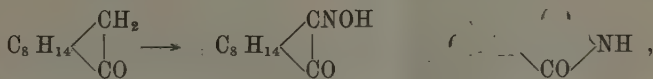
gr. 0,2403 di sostanza diedero gr. 0,5819 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1837 di H<sub>2</sub>O.

« In 100 parti:

|   | trovato | calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> |
|---|---------|---------------------------------------------------------------|
| C | 66,04   | 66,29                                                         |
| H | 8,49    | 8,28                                                          |

« La composizione di questa sostanza corrisponde quindi a quella dell'imide dell'acido canforico e le sue proprietà coincidono esattamente con quelle indicate recentemente da Winzer (1). Laurent (2) descrive questa imide come una massa gommosa che dopo qualche tempo cristallizza; Ballo (3) dice che in tubo chiuso fonde a 180°; evidentemente questi autori non ebbero il composto allo stato di sufficiente purezza.

« Finora l'imide dell'acido canforico era stata ottenuta soltanto partendo dall'acido corrispondente oppure da derivati dello stesso come p. e. dall'etere comferilmalonico (4); l'acido canforico a sua volta era stato preparato dalla canfora, o da suoi derivati, mediante processi di ossidazione, che possono essere interpretati in vario modo (5). La reazione da me trovata presenta quindi a questo riguardo uno speciale interesse, giacchè senza l'impiego di ossidanti, permette di passare nettamente, mediante il derivato nitrosilico, dalla canfora all'imide dell'acido canforico. Questa trasformazione si può esprimere con lo schema:



molto inverosimile, giacchè in tutti i casi finora osservati, in cui il resto —NO si attacca ad un atomo di carbonio, cui è già unito un atomo d'idrogeno, assume l'aggruppamento =NOH (Veggasi anche Wallach, Berl. Berichte XXIV, 1547).

(1) Liebig's Annalen, 257, 308.

(2) Ibid., 60, 239.

(3) Ibid., 197, 332.

(4) Ibid., 257, 298.

(5) Berl. Berichte XXV, 1116.

il quale dimostra che *i due carbossili dell'acido canforico non possono derivare che dal gruppo*  $\text{—CO—CH}_2\text{—}$  *contenuto nella canfora.*

« Non è certamente mia intenzione, per ora almeno, di discutere le diverse formole di costituzione che sono state proposte per queste sostanze, e mi limiterò quindi a far osservare che soltanto quelle formole che soddisfano alla condizione ora enunciata, sono in buona armonia con la trasformazione descritta. Non mi sembra perciò necessario ammettere con I. N. Collie (1), che nel passaggio della canfora all'acido canforico avvenga un profondo mutamento nell'assetto della molecola.

« Se nel corso delle mie ricerche troverò altri fatti i quali possano avere interesse relativamente al problema della costituzione della canfora, non mancherò di renderli noti.

« Accennerò infine che una trasformazione analoga si potrà senza dubbio applicare con vantaggio anche ad altre sostanze naturali, od a derivati di esse, che contengono l'aggruppamento  $\text{—CO—CH}_2\text{—}$  nella loro molecola ».

**Chimica.** — *Ricerche sopra le sostanze che contengono il gruppo*  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Nota di A. ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

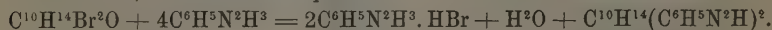
**Chimica.** — *Ricerche sul gruppo della Canfora.* Nota II. di UGO ALVISI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« In una Nota presentata all'Accademia nella seduta del 22 novembre 1891, riferivo i risultati dell'ossidazione dell' $\alpha$ -bibromocanfora e dell'azione della fenildrazina sulla medesima, e mi proponevo di studiare nello stesso senso la  $\beta$ -bibromocanfora. Rendo conto ora di queste ricerche.

#### Azione della fenildrazina sulla $\beta$ -bibromocanfora.

« La  $\beta$ -bibromocanfora adoperata proveniva dalla fabbrica del dott. Th. Schuchardt e non si ebbe che a depurarla per cristallizzazione dall'alcole. Fondeva a  $115^{\circ}\text{--}115.5^{\circ}$  e conteneva 52,13 % di bromo (Teoria 51, 61).

« Si fecero reagire 4 pesi molecolari di fenildrazina sopra uno di  $\beta$ -bibromocanfora, cioè secondo l'equazione :



(1) Ibid., loco citato.

« Le quantità adoperate in tutti i saggi furono le seguenti :

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| $\beta$ -bibromocanfora . . . . . | gr. 5 |
| Fenildrazina . . . . .            | " 7.  |

« Adoperando quantità maggiori la reazione accade violenta con formazione di gran quantità di resine e sviluppo di ammoniac. Le condizioni dell'esperienza furono le seguenti: Si riscaldò il miscuglio in bagno d'acqua a 100° per un'ora. A poco a poco si deposero delle laminette bianche splendenti e la massa si colorò in rosso senza che si avesse sviluppo di gas. Dopo raffreddamento fu trattata con etere; rimasero indisciolti gr. 4,35 di composto cristallino, che era bromidrato di fenildrazina, come lo comprovò la seguente determinazione di azoto:

gr. 0,2395 di sostanza diedero c.c. 31,1 di Az. alla temperatura di 18°,4 ed alla pressione barometrica di 758<sup>mm</sup>, quindi in 100 p.

|    | trovato | calc. per C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> N <sup>2</sup> H <sup>2</sup> .HBr |
|----|---------|----------------------------------------------------------------------------|
| Az | 14,87   | 14,81                                                                      |

« Riscaldando per un tempo più lungo le sostanze messe in reazione non si ha reddito maggiore. Se la reazione fosse stata completa nel senso indicato dall'equazione sovrascritta, si sarebbero dovuti ottenere gr. 6,4 di bromidrato di fenildrazina.

« La soluzione eterea si agitò ripetutamente con una soluzione acquosa diluita di acido ossalico per asportare la fenildrazina inalterata, quindi, distillato l'etere, il residuo, che era una massa rossastra vischiosa solidificante a freddo, si sottopose alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale passarono gr. 1,3 di  $\beta$ -bibromocanfora inalterata, fondente a 115°. Stante la poca volatilità della  $\beta$ -bibromocanfora, essa si separa molto difficilmente dal composto canfoidrazinico e non è che dopo ripetute distillazioni in corrente di vapor d'acqua che si riesce ad avere un prodotto abbastanza puro per l'analisi. La  $\beta$ -bibromocanfora, rimasta inalterata nelle diverse preparazioni fatte, venne sottoposta ad un frazionamento metodico dall'alcole. per cercare se si fosse trasformata in parte in prodotto monobromurato, ma tutte le frazioni presentarono lo stesso punto di fusione (115°-116°) e le proprietà della  $\beta$ -bibromocanfora. In altre preparazioni non si asportò con acido ossalico la fenildrazina rimasta inalterata nella reazione, ma si sottopose direttamente il miscuglio alla corrente di vapor d'acqua.

« Il residuo della distillazione in corrente di vapor d'acqua è un liquido giallo rossastro, che col raffreddamento si rappiglia in una massa solida amorfa, facilmente polverizzabile di color giallo-canario e del peso di gr. 3,66.

« Da due preparazioni diverse ottenni prodotti che all'analisi di Az, C ed H diedero i seguenti risultati:

gr. 0,2525 di sostanza dissecata nel vuoto sull'acido solforico, diedero c.c. 33,5 di Az alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 759,5<sup>mm</sup>;

gr. 0,2629 diedero c.c. 34,5 di Az alla temperatura di 10°.9 ed alla pressione barometrica di 760<sup>mm</sup>;  
gr. 0,2718 di sostanza, disseccata c. s., diedero gr. 0,7576 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1823 di H<sup>2</sup>O;  
gr. 0,2237 diedero gr. 0,6243 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1550 di H<sup>2</sup>O, quindi in 100 p.

|    | trovato |       |
|----|---------|-------|
| Az | 15,55   | 15,62 |
| C  | 76,01   | 76,11 |
| H  | 7,45    | 7,69. |

\* Un composto della formola  $C^{10}H^{14} \begin{matrix} \diagup C^6H^5N^2H \\ \diagdown C^6H^5N^2H \end{matrix}$  richiede in 100 p.

|    |       |
|----|-------|
| Az | 16,18 |
| C  | 76,30 |
| H  | 7,51. |

\* Nel dubbio che l'acqua, formantesi nella reazione, impedisse l'ulteriore azione della fenilidrazina sulla  $\beta$ -bibromocanfora, tentai la reazione riscaldando il miscuglio in bagno d'acqua a 100° nel vuoto per due ore. Distillò dell'acqua ed operando nel modo sovradescritto, ottenni:

gr. 6,2 di bromidrato di fenilidrazina (Teor. 6,4)

gr. 5,4 di composto camfoidrazinico ( " 5,5)

gr. 0,2401 di quest'ultimo, disseccato nel vuoto sull'acido solforico, diedero all'analisi c. c. 33 di Az alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 753<sup>mm</sup>, quindi in 100 p.

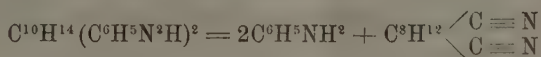
|    | trovato | calc. per $C^{10}H^{14} (C^6H^5N^2H)^2$ |
|----|---------|-----------------------------------------|
| Az | 15,97   | 16,18                                   |

\* Riscaldato in tubicino di vetro sottile questo nuovo idrazone, alla temperatura di 58°-60° si addensa e fonde a 68°,5; è insolubile nell'acqua, ma si scioglie nell'alcole, nell'etere, nel benzolo e nell'acido acetico. La sua soluzione nell'acido solforico concentrato è di un bel colore rosso-viola intenso: da questa con alcali riprecipita inalterato. Agitato con acido solforico (1 p. per 3 p. d'acqua) e addizionato di una soluzione acquosa di bicromato potassico, dà una colorazione rosso-violacea. Agitato con acido cloridrico si raggruma, e solo in un eccesso disciogliesi completamente; la soluzione cloridrica dà un precipitato giallo con cloruro platinico, ma ben presto il cloroplatinato si decompone.

\* Il professor Balbiano (Rend. Acc. Lincei, 1886, pag. 101, e Gazz. chim. It. T. XVII, 1887), per azione dell'acido cloridrico sulla canfopenilidrazina e sulla canfildifenildiidrazina, ottenne sempre formazione di cloridrato di anilina, e nel 1° caso il nitrile  $C^9H^{15}-C \equiv N$  dell'acido canfolenico, che il Nægeli (Berl. Ber. T. XVI, pag. 2982) aveva avuto dall'azione del cloruro di acetile sulla canforossima e di cui H. Goldschmidt (Berl. Ber. T. XVII, p. 2069) aveva

poi dimostrata la funzione; e nel 2° caso una sostanza che con idrato potassico svolgeva ammoniacca e all'idrogenazione dava la base  $C^9H^{14} \begin{smallmatrix} \diagup CH^2NH^2 \\ \diagdown N^2H^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$ , parallela alla camfilammina  $C^9H^{15}CH^2NH^2$  ottenuta dal Goldschmidt dal nitrile canfolenico. La canfilfenilidrazinammina non poteva provenire quindi che dal nitrile  $C^9H^{14} \begin{smallmatrix} \diagup C \equiv N \\ \diagdown N^2H^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$ .

« Io ho tentato sull'idrazone  $C^{10}H^{11}(C^6H^5N^2H)^2$  una serie di reazioni dirette nello stesso senso allo scopo di ottenere il nitrile di un acido  $C^8H^{12} \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$ , secondo l'equazione:



e da esso per idrogenazione la base corrispondente  $C^8H^{12} \begin{smallmatrix} \diagup CH^2NH^2 \\ \diagdown CH^2NH^2 \end{smallmatrix}$ . La formazione di questo nitrile necessita la separazione di anilina, perciò ne' diversi saggi ricerche prima di ogni cosa se questa base s'era prodotta.

« 1.° Facendo bollire per un'ora la soluzione del composto canfoidrazinico nell'acido cloridrico ordinario o in quello fumante, ha luogo una parziale resinificazione. La soluzione cloridrica, trattata con idrato potassico, viene sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d'acqua; nel distillato non fu possibile scoprire tracce di anilina, e nella parte fissa si riebbe il composto primitivo.

« Così pure facendo gorgogliare una corrente di acido cloridrico gassoso e secco attraverso la soluzione del composto canfoidrazinico nell'etere secco, formasi un precipitato bianco cristallino che già in seno all'etere si resinifica; la resina rossa vischiosa viene raccolta, trattata con idrato potassico e sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale pure questa volta non passano neanche tracce di anilina.

2.° Gr. 1 di composto canfoidrazinico venne disciolto in 25 c.c. di cloruro d'acetile e si fece bollire il miscuglio a ricadere per un'ora. Distillato il cloruro d'acetile, si operò sul residuo bruno rossastro la distillazione in corrente di vapor d'acqua che non asportò nulla; la massa diventò verde e rimase in forma di goccioline che a freddo solidificarono. Questa resina polverizzata fu disciolta nell'alcole, donde l'acqua la riprecipitò finamente divisa e bastarono per raggrupparla in piccoli fiocchi poche goccioline di una soluzione acquosa di cloruro di calcio; così fu filtrata, lavata alla pompa e, seccata sull'acido solforico nel vuoto; diede all'analisi di azoto il seguente risultato: gr. 0,1687 di sostanza diedero c. c. 18 di Az alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 756<sup>mm</sup>, quindi in 100 p.

trovato

Az . . . . . 12,43.



« Un composto della formola  $C^{10}H^{14}(N^2C^6H^5COCH^3)^2$  richiede 13,02% di Az. Per assicurarmi che si trattava in realtà di un derivato acetilico, non completamente puro, operai sulla resina la reazione dell'anidride arseniosa e quella dell'acido solforico concentrato ed alcole; ottenni nel 1° caso formazione di cacodile, e nel 2° di etere acetico. Trattando inoltre la resina con idrato potassico e sottoponendo il tutto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, questo non trasporta nemmeno tracce di anilina e resta indietro il composto canfoidrazinico primitivo inalterato. Non avendo ottenuto da queste reazioni la formazione del nitrile, ho tentato l'idrogenazione diretta del composto canfoidrazinico per aver la base  $C^8H^{12}(CN^2NH^2)^2$ , secondo l'equazione:



« L'idrogenazione è stata eseguita nelle condizioni seguenti:

« 1.° 1 gr. di sostanza, disciolta in alcole e riscaldata all'ebollizione in apparecchio a ricadere, venne poco per volta addizionata di gr. 5 di sodio. Parte della sostanza si resinificò, parte riprecipitò inalterata dall'alcole per aggiunta di acqua; dall'insieme la corrente di vapor d'acqua non asportò nulla.

« 2.° 1 gr. di sostanza, disciolta in alcole, venne addizionata lentamente di amalgama di sodio al 5%, mantenendo il miscuglio freddo e lievemente acido per acido acetico. Separato il liquido dalle resine, fu trattato con alcali e sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale anche questa volta non passarono nemmeno tracce di anilina e restò indietro porzione del composto primitivo inalterato. Si ottengono gli stessi risultati operando con amalgame di sodio al 2%.

« Si può concludere da queste esperienze come il comportamento chimico dell'idrazone  $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$  sia molto diverso da quello de' composti  $C^{10}H^{16}C^6H^5N^2H$  e  $C^{10}H^{15} \left\langle \begin{array}{c} C^6H^5N^2H \\ C^6H^5N^2H \end{array} \right\rangle$  ottenuti dal prof. Balbiano.

« Volli finalmente tentare sul nuovo composto canfoidrazinico la reazione di Bayer e Zincke, secondo i dettagli di L. Gattermann e R. Hölzle (Ber. d. chem. Ges. Vol. XXV, pag. 1074-1892), allo scopo di ottenere un idrocarburo clorosostituito. Disciolsi in un matraccio gr. 60 di solfato ramico puro, e, quando il miscuglio bolliva, vi feci cadere a gocce per mezzo di un imbuto a robinetto, gr. 3 di composto canfoidrazinico disciolti in acido cloridrico concentratissimo. Si svolsero circa 150 c. c. di gas azoto (Teor. = c. c. 388 a 0°), misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione barometrica di 760<sup>mm</sup>; il miscuglio si resinificò profondamente e, sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, questo trasportò solo tracce di un olio giallo dell'odore de' terpeni.

« La formazione dell'idrazone  $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$  in quantità teorica dimostra che nella  $\beta$ -bibromocanfora si conserva il gruppo carbonilo, mentre

non sembra essere lo stesso per l' $\alpha$ -bibromocanfora, che per azione della fenilidrazina, si riduce a monobromocanfora.

### Ossidazione della $\beta$ -bibromocanfora.

« Se la  $\beta$ -bibromocanfora si ossida con permanganato potassico in soluzione acida, in modo che per un peso molecolare di  $\beta$ -bibromocanfora reagiscano 3 atomi di ossigeno, essa viene bruciata completamente trasformandosi in acido carbonico.

« Difatti da 1 gr. di  $\beta$ -bibromocanfora, sciolta in 40 c. c. di acido acetico e bollita con gr. 0,6 di permanganato potassico fino a completa decolorazione della soluzione, non si ebbe altro che  $\beta$ -bibromocanfora inalterata (gr. 0,62), fusibile a  $115^{\circ},5$  e nella soluzione acida era passata una piccola quantità di bromo, corrispondente a gr. 0,35 di  $\beta$ -bibromocanfora.

« In soluzione alcalina l'ossidazione pare meno profonda, ma non ho potuto isolare nessun composto definito.

« Ho provato dapprima che l'idrato potassico acquoso in soluzioni di diversa concentrazione (1 p. per 1 p. d'acqua e 1 p. per 5 p. d'acqua) trasforma la  $\beta$ -bibromocanfora in acido canfolenico. Perciò nell'ossidazione ho evitato l'impiego di una grande quantità d'idrato alcalino e l'ho compita in queste precise condizioni:

gr. 10 di  $\beta$ -bibromocanfora furono sospesi in 50 c. c. di acqua e si aggiunsero a poco a poco gr. 10 di permanganato potassico (calc. = gr. 9,8) sciolti in 450 c. c. di acqua; si riscaldò il miscuglio ad  $80^{\circ}$ - $90^{\circ}$  agitando continuamente. Ad intervalli vennero aggiunti, uno alla volta, c. c. 7 di una soluzione acquosa d'idrato sodico, privo di cloruri, al 5,8%. Dopo 12 ore il liquido era completamente decolorato; venne ridotto a 575 c. c. e 10 c. c.

di questa soluzione richiesero c. c. 4,50 di  $\text{Ag} \frac{4}{10}$ , quindi

|    | trovato | calc. per gr. 10 di $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Br}^2\text{O}$ |
|----|---------|---------------------------------------------------------------------|
| Br | 2,07    | 5,16                                                                |

cioè circa la metà della  $\beta$ -bibromocanfora adoperata erasi ossidata.

« Il biossido di manganese, raccolto a freddo su filtro, venne trattato con alcole che asportò gr. 6,5 di  $\beta$ -bibromocanfora inalterata, fondente a  $115^{\circ}$ . Il liquido alcalino, rimasto limpido dopo trattamento con acido solforico, fu agitato ripetutamente con etere, che estrasse gr. 3,1 di sostanza liquida densa, cui erano miste tracce di altra sostanza cristallina. Per vedere di ossidare tutta la  $\beta$ -bibromocanfora, in due altre preparazioni si adoperò una quantità doppia di permanganato. 10 c. c. del liquido alcalino, ridotto a 1211 c. c.,

richiesero c. c. 7,1 di  $\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ , quindi

|    | trovato | calc. per 20 gr. di $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Br}^2\text{O}$ |
|----|---------|---------------------------------------------------------------------|
| Br | 6,87    | 10,32                                                               |

« La reazione era proceduta quindi nello stesso senso della precedente. Da queste due preparazioni si ottennero gr. 7,4 di sostanza acida, dello stesso aspetto di quella ottenuta nella 1<sup>a</sup> preparazione, e alla quale venne quindi riunita.

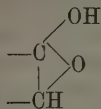
« Gli acidi estratti costituiscono uno sciroppo, colorato leggermente in rosso, solubile nell'acqua. La soluzione acquosa, addizionata di ammoniaca in leggero eccesso e bollita per 3 a 4 ore con soluzione di cloruro di bario, non lascia depositare che una traccia di sostanza resinosa, ma nessun sale cristallino insolubile (assenza di acido canforonico).

« Ripristinati gli acidi ed estratti con etere, si salificarono con  $\text{Ba}(\text{OH})^2$  e la soluzione acquosa si trattò con alcole, che precipitò un sale contenente 41,62 % di bario e che con nitrato di piombo dava un sale contenente il 57,22 % di piombo.

« Dalla parte solubile nell'alcole acquoso si ebbe un sale baritico, che conteneva il 34,60 % di bario.

#### Azione della fenilidrazina sull'acido canfolenico.

« L'acido canfolenico viene considerato da H. Goldschmidt (Ber. vol. XVII, pag. 2717) come un vero acido organico, contenente la catena carbossilica, mentre I. Kachler e F. V. Spitzer (Ber. vol. XVII, pag. 2400) lo ritengono un composto, a tipo fenolico, contenente cioè l'aggruppamento



o, molto probabilmente, in seguito alle esperienze descritte nella prima parte

di questa Nota, contenente l'aggruppamento  $\begin{array}{c} \text{—CHOH} \\ | \\ \text{—CO} \end{array}$ , perchè nella  $\beta$ -bibro-

mocanfora, dalla quale l'acido canfolenico deriva, c'è il gruppo carbonilo.

« Nel 1° caso la fenilidrazina avrebbe dato in prima fase di reazione il sale corrispondente, mentre, ammessa la formola chetonica, si sarebbe dovuto ottenere subito un idrazone con eliminazione di acqua.

« Feci perciò reagire la fenilidrazina sull'acido canfolenico, ottenuto dalla canforossima e rettificato.

« 1 gr. di acido canfolenico si discioglie in 2 c.c. di benzina del petrolio (punto d'ebollizione 30°-100°) e vi si aggiungono gr. 0,6 (calc. 0,7) di fenilidrazina disciolti in 2 c.c. della stessa benzina e il miscuglio si tiene nel vuoto sopra trucioli di paraffina. Si ottengono così de' cristalli aciculari, disposti a ventaglio o a raggiera, insolubili nell'acqua, e che, purificati tra carta, fondono a 48°,5-49°,5.

« All'analisi di Az, C e H ebbero i seguenti risultati:

gr. 0,2452 di sostanza diedero c.c. 20,99 di Az. alla temperatura di 7°,25 ed alla pressione barometrica di 755<sup>mm</sup>.

gr. 0,2020 diedero gr. 0,5158 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,17 di H<sup>2</sup>O, quindi in 100 p.

|   | trovato | calco. per C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> . C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> N <sup>2</sup> H <sup>2</sup> |
|---|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N | 10,40   | 10,14                                                                                                                   |
| C | 69,60   | 69,56                                                                                                                   |
| H | 9,3     | 8,69                                                                                                                    |

« Il canfolenato di fenilidrazina, riscaldato sopra il suo punto di fusione (50°-100°) perde di peso e si trasforma in una resina vischiosa.

« Se la reazione fra l'acido canfolenico e la fenilidrazina ha luogo a caldo, accade violenta e si ha sviluppo di ammoniaca ».

### Chimica. — Dosamento del Cromo nei prodotti Siderurgici.

Nota di G. GIORGIS <sup>(1)</sup>, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

« Dacchè M. Fremy fece notare le buone qualità che il cromo comunica all'acciajo, questo metallo prese un posto nella metallurgia del ferro e molti studi vennero fatti sull'argomento.

« Il dosamento del cromo per conseguenza veniva ad assumere una grande importanza e si spiega quindi come diversi metodi siano stati studiati e proposti.

« Se si tratta di determinare il cromo in un prodotto siderurgico che ne contenga una quantità rilevante, allora i metodi per pesata si prestano abbastanza bene; non così nel caso di un acciaio in cui il cromo raggiunge al massimo l'1 1/2 od il 2 %, con un minimo di una frazione di unità; nel qual caso un errore realmente piccolo, viene ad aumentare di molto; d'altra parte pei metodi per pesata occorre un tempo sempre considerevole ed una perizia non comune.

« Queste ultime considerazioni furono quelle che indussero diversi autori a tentare di applicare a tale dosamento i processi volumetrici.

« Avendo avuto occasione di studiare anch'io l'argomento, ne descrivo uno che mi ha dati ottimi risultati.

« Il mio metodo è basato sulla reazione osservata da Reynoso e così da lui espressa <sup>(2)</sup>:

« Si l'on ajoute à une dissolution de sesquioxide de chrome dans l'hydrate de potasse, une dissolution de hypermanganate de potasse, il se forme du « chromate de potasse et il se sépare de l'hydrate de sesquioxide de manganèse ».

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) H. Rose, *Traité de Chimie analytique*. Analyse qualitative, I, pag. 362.

« Fatta quindi la soluzione del mio prodotto metallurgico cromato, nel modo che dirò in seguito lo tratto con idrato di potassio, fino a reazione decisamente alcalina e poi con permanganato di potassio in eccesso, a caldo.

« In questo modo tutto il ferro resta precipitato allo stato di idrato, il manganese allo stato di biossido ed il cromo si ossida passando a cromato di potassio che resta disciolto.

« Si trattava di scomporre l'eccesso di permanganato di potassio ed io dapprima ciò facevo basandomi sulla proprietà del cloruro d'ammonio di reagire sul permanganato potassico a caldo.

« Per la buona riuscita del metodo bisognava però che dopo che io avevo scomposto il permanganato, eliminassi l'eccesso di cloruro d'ammonio mediante l'idrato di potassio ciò che richiedeva molto tempo; inoltre la formazione di cloruro di potassio, che si aveva in abbondanza come prodotto di tale reazione, danneggiava quelle che seguono; su cui il mio metodo è basato; per cui dovetti cercare un altro mezzo di scomposizione del permanganato.

« Tentai allora l'impiego dell'acqua ossigenata che in soluzione alcalina non ha reazione alcuna sul cromato, mentre scompone istantaneamente il permanganato.

« Dopo il trattamento coll'acqua ossigenata avevo così un liquido che conteneva tutto il cromo, come cromato di potassio ed un precipitato che conteneva tutto il ferro ed il manganese; portavo allora il tutto ad un volume noto e per filtrazione mediante filtro secco, ne separavo una parte aliquota, che acidificavo con acido solforico, riducendo poi con anidride solforosa il cromato a sale di cromo.

« Scaldavo per scacciare l'eccesso di anidride solforosa e per concentrare, poichè nel caso di un acciaio, che come si sa è poco ricco in cromo, bisogna avere un liquido concentrato per la buona riuscita della determinazione.

« Riportavo allora ad un volume noto, ed in ultima analisi venivo così ad avere una parte aliquota del cromo contenuto nel mio acciaio sciolta in un volume conosciuto ed allo stato di sale di cromo.

« Giunto a questo punto mi sono servito di uno studio praticato fin dal 1881 da Ed. Donath <sup>(1)</sup>.

« Questo studio è fondato sul fatto che quando una soluzione di sequiossido di cromo nell'idrato di potassio si aggiunge ad una soluzione di permanganato di potassio, si separa dell'idrato di biossido di manganese [Reynoso <sup>(2)</sup>].

« Appoggiandosi su questo fatto Donath propone un metodo volumetrico per dosare il cromo in presenza di ferro e di alluminio impiegando il permanganato di potassio in soluzione alcalina per carbonato ed idrato potassico.

(1) Ed. Donath, *Ueber eine volumetrische Bestimmung von Chrom und Mangan ueber Eisenoxyd und Thonerde*, Berichte der Deutschen ecc. XIV-I, pag. 982.

(2) H. Rose, *Traité de Chimie analytique*. Analyse qualitative, I, pag. 362.



« Il fine della reazione è segnato dalla colorazione giallo d'oro che assume il liquido, dovuta alla formazione del cromato di potassio.

« Siccome il Donath non descrive i particolari dell'operazione, e tace sul modo di preparare il liquido titolato di permanganato, dovetti intraprendere apposite esperienze che qui riferisco.

« Io ho trovato che si ottiene un liquido adatto allo scopo, impiegando gr. 40 di carbonato di potassio e gr. 0,5 di idrato per ogni litro di reattivo. Riguardo alla titolazione io procedevo nel modo seguente:

« Preparato il liquido di permanganato un po' più forte del richiesto sciogliendo gr. 6 di questo sale per ogni 1000 c. c. di acqua distillata in cui erano preventivamente sciolte le sovradette quantità ponderali di carbonato e di idrato potassico; preparavo d'altra parte una soluzione contenente il 12 ‰ di acido ossalico, soluzione che avevo cura di acidulare prima con gr. 36 di acido solforico, quantità di acido più che sufficiente a salificare i gr. 40 di carbonato potassico, e gr. 0,5 di idrato.

« Volli allora provare se la reazione quantitativamente procedeva nello stesso modo, sia facendo bollire il permanganato e versandovi, mentre bolliva, la soluzione di acido ossalico, sia facendo la stessa cosa a freddo.

« Nel 1° caso prendevo in una capsula c. c. 10 della soluzione di permanganato, e mentre bolliva versavo c. c. 12 della soluzione di acido ossalico; ottenevo subito la scolorazione del permanganato; allora cessavo di far bollire e versavo a goccia a goccia una soluzione di permanganato  $\frac{N}{10}$  comune fino ad avere la colorazione permanente; ne impiegai in due determinazioni successive c. c. 3,8 per ciascuna.

« Nel 2° caso prendevo c. c. di soluzione di acido ossalico, e poi a goccia a goccia vi versavo la soluzione di permanganato, perchè facendo il contrario non si aveva reazione senza riscaldare.

« Rititolavo allora l'eccesso di acido ossalico mediante la soluzione di permanganato  $\frac{N}{10}$  comune, e ne impiegai in due determinazioni successive c. c. 3,8 per ciascuna, ossia la stessa quantità che nel primo caso.

« Questa identità di risultati mi provava che durante l'ebullizione che si deve praticare per eseguire il metodo di dosamento del cromo, il permanganato non si altera minimamente.

« Dai risultati ottenuti mediante le surriferite determinazioni mi era completamente nota la quantità ponderale di permanganato contenuta nel liquido da me preparato, e quindi mi riusciva facilissimo ridurlo ad essere  $\frac{N}{10}$ , mediante l'aggiunta della quantità voluta di acqua distillata.

« Ciò premesso ecco i particolari del processo che io propongo:

« Nel caso di un acciaio ne prendo gr. 10 e li tratto con un miscuglio di

3 volumi di acido solforico (densità 1,13) ed 1 volume di acido nitrico (densità 1,14) come consiglia Volhard (<sup>1</sup>). La soluzione come fa notare l'autore avviene in pochi minuti e quando è completa porto ad un litro con acqua distillata.

« Di questa soluzione ne prendo 250 c. c. e li tratto con idrato sodico fino a reazione alcalina; allora ossido con permanganato potassico a caldo fino ad avere nettamente la colorazione rossa.

« Bisogna badare che il liquido non sia troppo alcalino per evitare la formazione di manganato potassico verde; nel caso che questo siasi formato bisogna cercare di scomporlo.

« Lascio raffreddare, tolgo l'eccesso di permanganato mediante l'acqua ossigenata e verso il tutto in un pallone di 500 c. c. portando a 500 c. c. con acqua distillata.

« Filtro per filtro secco 400 c. c.; questi mi staranno a rappresentare 200 c. c. della soluzione primitiva dell'acciaio.

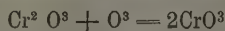
« Acidifico con acido solforico, riduco con  $\text{SO}^2$  e concentro fino a 200, oppure a 100 c. c. a seconda della quantità di cromo contenuta nell'acciaio.

« In tal modo ho il liquido preparato per applicare il metodo sopracitato proposto da Donath.

« Pongo in una capsula di porcellana un certo numero di c. c. di permanganato  $\frac{N}{10}$  preparato nel modo anzidetto, per es. 10 c. c., poi scaldo e mentre bolle vi faccio scendere la mia soluzione di sale di cromo da un'apposita buretta.

« La soluzione di permanganato va man mano scolorandosi, e prendendo una colorazione rossastra risultante di quella rossa del permanganato e di quella gialla del cromato; colorazione che diminuisce d'intensità per l'aggiunta del sale cromico; finchè quando il permanganato sia tutto scomposto il liquido diviene giallo d'oro.

« Il calcolo del percentuale di cromo è allora facilissimo. Sapendo quanti c. c. di permanganato si erano posti nella capsula, sarà facile sapere la quantità di ossigeno che esso potevo dare, poichè ogni c. c. di permanganato  $\frac{N}{10}$  ne dà gr. 0,0008. Saputa poi la quantità di ossigeno si deduce quella di cromo basandosi sulla reazione:



da cui risulta che 104 di cromo hanno bisogno per passare a cromato di 48 di ossigeno, per cui chiamando  $x$  il quantitativo di ossigeno si ha:

$$104:48 = x:a$$

(<sup>1</sup>) *Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans* von J. Volhard. — Justus Liebig's Annalen Band 198-199. 1879, pag. 352.

x ne rappresenterà dunque in grammi il quantitativo di cromo contenuto nel numero di c. c. di soluzione di sale di cromo impiegata e ne sarà facile calcolarne allora il percentuale nell'acciaio.

« Nel caso di una ghisa con molto cromo, si può scioglierne una quantità minore, a seconda della ricchezza in cromo; nulla però impedisce di tener fermo il peso della ghisa da sciogliersi, purchè si aumenti in proporzione del cromo il quantitativo di permanganato di potassio con cui si ossida il sale di cromo.

Nel caso di ferro cromato, questo non è attaccato dal miscuglio di acido solforico ed acido nitrico.

« Io provai ad impiegare acido solforico e bromo, ma nemmeno con questo miscuglio riuscii ad avere la soluzione, dovetti pertanto ricorrere alla fusione con carbonato potassico e nitrato di potassio.

« A dare un'idea della bontà del metodo riporto qui alcune analisi; anzitutto di una soluzione contenente:

« Solfato ferrico.

« Cloruro cromatico (1).

« Solfato di manganese;

ed ottenuta sciogliendo le quantità sotto notate dei detti sali purissimi e poscia di alcuni acciai analizzati prima per pesata.

« Come si vedrà dai risultati qui sotto trascritti, il metodo non lascia quanto all'esattezza nulla a desiderare; non monta poi che io faccia notare che il tempo impiegato col metodo da me proposto non può per nulla paragonarsi con quello che occorre per uno qualunque dei metodi per pesata.

« Riguardo alle soluzioni di sali di ferro, manganese e cromo, io ho cercato di sciogliere in 1000 c.c. le quantità di essi che si produrrebbero sciogliendo gr. 10 di acciaio. Il percentuale quindi del cromo, sia nel caso di soluzioni di sali, quanto nel caso di acciai, si deve rapportare al peso dell'acciaio e non al volume delle soluzioni.

« Solfato ferrico gr. 50,000.

« Solfato manganoso " 0,377.

« Cloruro cromatico " 0,5807 Cr gr. 0,1133

si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 c. c.

|                               |    | trovato % |    | calcolato % |
|-------------------------------|----|-----------|----|-------------|
| 1 <sup>a</sup> determinazione | Cr | 1,14      | Cr | 1,13        |
| 2 <sup>a</sup>                | "  | 1,15      | "  | "           |

(1) Ho impiegato il cloruro cromatico verde invece del solfato, poichè mi fu favorito purissimo dal dott. G. Marchetti a cui aveva servito per uno studio *Sul comportamento crioscopico delle soluzioni acquose del cloruro cromatico violetto e del cloruro cromatico verde* (Rendiconti Acc. Lincei, vol. I, serie 5<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> Semestre 1892).

|                                                        |           |       |             |
|--------------------------------------------------------|-----------|-------|-------------|
| " Cloruro ferrico gr. 28,000.                          |           |       |             |
| " Solfato manganoso " 0,377.                           |           |       |             |
| " Cloruro cromatico " 0,5137 Cr gr. 0,1002             |           |       |             |
| si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 c. c. |           |       |             |
|                                                        | trovato ‰ |       | calcolato ‰ |
| 1 <sup>a</sup> determinazione Cr                       | 1,10      | Cr    | 1,002       |
| 2 <sup>a</sup> " " "                                   | 1,08      | " " " | " " "       |

|                                                        |           |       |             |
|--------------------------------------------------------|-----------|-------|-------------|
| " Cloruro ferrico gr. 12,000.                          |           |       |             |
| " Solfato manganoso " 0,512.                           |           |       |             |
| " Cloruro cromatico " 10,00 Cr gr. 1,95                |           |       |             |
| si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 c. c. |           |       |             |
|                                                        | trovato ‰ |       | calcolato ‰ |
| 1 <sup>a</sup> determinazione Cr                       | 19,63     | Cr    | 19,50       |
| 2 <sup>a</sup> " " "                                   | 19,58     | " " " | " " "       |

" Grammi 10 di acciaio cromato si sciolsero nel noto miscuglio di acido solforico e nitrico e si portò a 1000 c. c.

|                               |                         |                        |
|-------------------------------|-------------------------|------------------------|
|                               | metodo volumetrico Cr ‰ | metodo per pesata Cr ‰ |
| 1 <sup>a</sup> determinazione | 1,12                    | 1,04 (1)               |
| 2 <sup>a</sup> " " "          | 1,09                    | "                      |

gr. 10,0018 di acciaio stesso si sciolsero nel noto miscuglio di acido solforico e nitrico e si portò a 1000 c. c.

|  |                         |                        |
|--|-------------------------|------------------------|
|  | metodo volumetrico Cr ‰ | metodo per pesata Cr ‰ |
|  | 1,12                    | 1,04                   |

" Potrei riportare altre numerose determinazioni da me fatte, ma credo che quelle riportate sieno più che sufficienti a dare un'idea della bontà del metodo che propongo ".

Chimica. — *Sull'idrogenazione dei 1-fenilpirrazoli sostituiti.*  
Nota di G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) R. Fresenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*. 4<sup>a</sup> edizione francese pag. 493-94.

## INDICE DEL VOLUME I, SERIE 5<sup>a</sup>. — RENDICONTI

1892 — 2° SEMESTRE.

### INDICE PER AUTORI

#### A

- AGAMENNONE. « Sopra un nuovo registratore di terremoti a doppia velocità ». 247.  
— « Sopra un nuovo pendolo sismografico ». 303.  
ID. e BONETTI. « Sopra un nuovo tipo d'igrometro ». 216.  
ALVISI. « Ricerche sul gruppo della canfora ». 391; 444.  
ANDERLINI. « Sopra alcuni derivati della cantaridina ». 127.  
— « Sull'azione delle diammine sulla cantaridina ». 223.  
ID. e BORISI. « Sulla condensazione degli eteri formico e succinico ». 253.  
ANGELI. « Azione dell'acido nitroso sopra i composti non saturi ». 25.  
— « Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canforico ». 391; 441.  
— « Ricerche sopra le sostanze che contengono il gruppo  $C_6N_2O_2$  ». 444.  
ID. e BOERIS. « Intorno all'influenza della dissociazione elettrolitica sulla scomposizione del nitrato ammonico in soluzione acquosa ». 70.  
ARNÒ. « Campo elettrico rotante e rotazioni dovute all'isteresi elettrostatica ». 284.

#### B

- BALBIANO. « Sopra i composti plato-pirrazolici ». 366.  
— « Sul fenil-etil-dimetil-pirrazolo ». 410.  
BALBIANO e SEVERINI. « Sopra alcuni acidi della serie pirrazolica ». 195.  
BETTI. « Annuncio della sua morte ». 147; 399.  
— « Deliberazione dell'Accademia di pubblicare i lavori scientifici del Socio *Betti* ». 399.  
BIANCHI. « Sulla trasformazione di Bäcklund per le superficie pseudosferiche ». 3.  
— « Sulle deformazioni infinitesime delle superficie flessibili ed inestendibili ». 41.  
— « Sulle trasformazioni di Bäcklund nei sistemi tripli ortogonali pseudosferici ». 156.  
BLASERNA (Segretario). Dà conto delle corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 402.  
— Pone a disposizione dei Soci le schede di sottoscrizione pel Congresso medico internazionale che avrà luogo in Roma nel 1893. 402.  
— Dà comunicazione dei concorsi banditi dal R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti. 401.  
— Presenta le pubblicazioni dei Soci: *Luciani, Arcangeli, Ricco, Daubrée, Poincaré, Virchow*; dei signori: *Corradi, De Toni, Saccardo, Fischer, Lubbock, Salmüller e von Heyden*. 400.  
— Presenta due volumi delle opere di *W. Weber* e una pubblicazione inviata dal Principe *Alberto I di Monaco*. 400.  
— Riferisce sulla Memoria del dott. *Reina*. 398.



BONATELLI. È delegato a rappresentare l'Accademia alle onoranze che si renderanno in Padova a Galileo Galilei. 400.

BONETTI. — V. *Agamennone*.

BOERIS. — V. *Angeli*.

BORISI. — V. *Anderlini*.

BRIOSCHI. « Gli integrali algebrici dell'equazione di Lamé ». 327.

## C

CANNIZZARO e GUCCI. « Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico ». 149.

CANTONE. « Contributo allo studio delle variazioni di resistenza del nichel nel campo magnetico ». 119.

— « Influenza del magnetismo trasversale sulle variazioni di resistenza del ferro e del nichel magnetizzati longitudinalmente ». 277.

CANTONI. « Sul valore filosofico degli scritti di Galileo Galilei ». 405.

CAPELLINI. Fa omaggio di una sua pubblicazione. 401.

CARDANI. « Metodo per la misura della costante dielettrica dello zolfo ». 48.

— « Misura della costante dielettrica dello zolfo ». 91.

CARRARA. « Sul peso molecolare e sul potere rifrangente dell'acqua ossigenata ». 19.

CENTANNI. — V. *Tizzoni*.

CERRUTI. Presenta una pubblicazione del prof. *Caldarera*. 401.

COSSA. « Sopra una nuova serie di combinazioni basiche del platino ». 359.

CREMONA. Presenta una pubblicazione del Corrispondente *Segre*, contenente alcuni cenni bibliografici del defunto Corrispondente *De Paolis*, e ne discorre. 399.

## D

DE ANGELIS. Invia, per esame, la sua Memoria: « Gli antozoi terziari della collezione Michelotti ». 398.

DE LEVA. È delegato a rappresentare l'Accademia alle onoranze che si rende-

ranno in Padova a Galileo Galilei. 400.

DE LORENZO. « Osservazioni geologiche nei dintorni di Lagonegro in Basilicata ». 316.

— « Avanzi morenici di un'antica ghiacciaio del monte Sirino nei dintorni di Lagonegro (Basilicata) ». 348.

DE PAOLIS. Annuncio della sua morte. 38; Sua necrologia. 399.

DEL RE. « Sulla superficie del 5° ordine dotata di cubica doppia e punto triplo ». 170.

— « Ancora della superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo ». 203.

— « Altre proprietà relative alla superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo ». 343.

— « Sopra alcune varietà della superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo ». 378.

DE STEFANI. « Fossili cretacei dell'Emilia e delle Marche ». 294.

— « Nuovi fossili cretacei di Liguria, della Toscana e del Lazio ». 317.

— « Terreni cristallini e paleozoici della Corsica ». 394.

DE TONI. « Secondo pugno di alghe tripolitane ». 140.

## F

FABRINI. « Su alcuni felini del Pliocene italiano ». 257.

FERRARIS. Sua elezione a Socio nazionale. 72. — Ringrazia. 399.

FERRATINI e GARELLI. « Sul comportamento dell'indolo e d'alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult ». 54.

FOÀ. Sua elezione a Socio nazionale. 72. — Ringrazia. 400.

FRATTINI. « A complemento di alcuni teoremi del sig. Tchebicheff ». 85.

## G

GAMMARELLI. « Sulla determinazione dell'acido nitrico mediante i sali di cinconamina ». 290.

GARELLI. V. *Ferratini*.

GIORDANO. Annunzio della sua morte. 71; 399.

GIORGIS. « Dosamento del cromo nei prodotti Siderurgici ». 391; 451.

GOLGI. Presenta due pubblicazioni del prof. *Brunetti*. 401.

GRASSI-CRISTALDI. « Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina-Santonone ed Iso-santonone ». 62.

— « Azione dell'acido cloridrico sui Santononi. Acido bis-diidro-santinico ». 188.

— « Sulla struttura fumaroide e malenoide d'alcuni derivati della santonina ». 234.

— « Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononinici. Di-para-xilille e difenille ». 255.

GUCCI. « Sopra alcuni derivati delle fenilendiammine ». 176.

— « Sulla scissione delle ftalidi per azione degli alcali caustici ». 230.

— V. *Cannizzaro*.

GUGLIELMO. « Sulle tensioni di vapore delle soluzioni di zolfo e di fosforo nel solfuro di carbonio ». 210.

— « Descrizione di alcune nuove pompe a mercurio ». 239.

## H

HEIDENHAIN. Sua elezione a Socio straniero. 72. — Ringrazia. 400.

HERTZ. Sua elezione a Socio straniero. 72. — Ringrazia. 400.

## K

KORDA. « Sur le champ électrique tour-nant ». 431.

## L

LÉAUTÉ. Sua elezione a Socio straniero. 72. — Ringrazia. 400.

LIE. Sua elezione a Socio straniero. 72. — Ringrazia. 400.

LILIENFELD e MONTI. « Sulla localizzazione microchimica del fosforo nei tessuti ». 310; 354.

LORENZONI. Sua elezione a Socio nazionale.

72. — Ringrazia. 400.

— È delegato a rappresentare l'Accademia alle onoranze che si renderanno in Padova a Galileo Galilei. 400.

— Fa parte della Commissione esaminatrice della Memoria del dott. *Reina*. 398.

## M

MANCINI. « Sopra un fenomeno analogo al fulmine globulare, provocato per induzione ». 308.

MARCHETTI. « Sull'idrogenazione dei 1-fenilpirrazoli sostituiti ». 456.

MAZZARELLI. « Intorno al preteso occhio anale delle larve degli Opistobranchi ». 103.

MONTESANO. « Su due congruenze di rette di secondo ordine e di sesta classe ». 77.

## N

NACCARI. Sua elezione a Corrispondente. 72.

NASINI e PEZZOLATO. « Spostamento della nicotina dai suoi sali e azione dell'alcool sopra di essi ». 332.

## O

OEHL. Sua elezione a Corrispondente. 72.

## P

PASCAL. « Sulle 315 coniche coordinate alla curva piana generale di 4° ordine ». 385.

— « Ricerche sugli aggruppamenti formati colle 315 coniche coordinate alla curva piana generale del 4° ordine ». 417.

PATERNÒ. « A proposito di un recente libro sulla stereochimica ». 360.

PEZZOLATO. V. *Nasini*.

PIROTTA. « Intorno ai serbatoi mucipari delle Hypoxis ». 376.

## R

REINA. Approvazione della sua Memoria: « Sulla lunghezza del pendolo a secondi in Roma. Esperienze eseguite dai professori Pisati e Pucci ». 398.

RIGEL. « Sulla distribuzione dei potenziali presso il catodo ». 109.

RUFFINI. « Sulla terminazione nervosa nei fusi muscolari e sul loro significato fisiologico ». 31.

— « Sulla presenza dei nervi nelle papille vascolari della cute dell'uomo ». 299.

## S

SANI. « Ricerche intorno alla composizione della Cochlearia Armoracia ». 17.

SCHIFF. Sua elezione a Socio straniero. 72.  
— Ringrazia. 400.

SEVERINI. « Ricerche sui composti pirrazolici ». 138.

— « Azione degli alogeni sull'1-fenil-pirrazolo ». 391.

— V. *Balbano*.

SOMIGLIANA. « Sulle espressioni analitiche generali dei movimenti oscillatori ». 111.

STRÜVER. Presenta, perchè sia sottoposta all'esame di una Commissione, una Memoria del sig. *De Angelis*. 398.

— « Sui minerali di granito di Alzo ». 361.

## T

TEZA. È delegato a rappresentare l'Accademia alle onoranze che si renderanno in Padova a Galileo Galilei. 400.

TIZZONI e CENTANNI. « Ulteriori ricerche sulla cura della rabbia sviluppata ». 73.

TOLOMEI. « Sopra l'azione della luce sul fermento ellittico ». 320.

## V

VICENTINI. « Fenomeni luminosi prodotti dai conduttori percorsi dalle scariche elettriche e posti nell'aria rarefatta ». 13.

VOLPI. « Sopra una nuova acridina e su di un acido acridilpropionico ». 132.

VOLTERRA. « Sulle vibrazioni luminose nei mezzi isotropi ». 161.

— Sulle onde cilindriche nei mezzi isotropi ». 265.

## Z

ZAMBIASI. « Sul punto critico e sui fenomeni che lo accompagnano ». 391; 423.

— « Il punto critico e il fenomeno di spazzione del menisco, nel riscaldamento d'un liquido a volume costante ». 431.

ZECCHINI. « Sul peso molecolare della metaldeide ». 98.

— « Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio ». 180.

— « Sul potere rifrangente del fosforo. — I. Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti ». 394; 433.

— « Sul potere rifrangente del fosforo. — II. Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici ». 411.

## INDICE PER MATERIE

### A

- ANATOMIA. Sulla terminazione nervosa nei fusi muscolari e sul loro significato fisiologico. *A. Rufini*. 31.  
— Sulla presenza dei nervi nelle papille vascolari della cute dell'uomo. *Id.* 209.

### B

- BATTERIOLOGIA. Sopra l'azione della Ince sul fermento ellittico. *E. Tolomei*. 329.  
BOTANICA. Intorno ai serbatoi mucipari delle *Hypoxis*. *R. Pirota*. 375.  
— Secondo pugilio di alghe tripolitane. *G. B. De Toni*. 140.

### C

- CHIMICA. Ricerche sul gruppo della canfora. *U. Alvisi*. 391; 444.  
— Sopra alcuni derivati della cantaridina. *F. Anderlini*. 127.  
— Sull'azione delle diammine sulla cantaridina. *Id.* 223.  
— Sulla condensazione degli eteri formico e succinico. *Id. e Borisi*. 253.  
— Azione dell'acido nitroso sopra i composti non saturi. *A. Anselmi*. 25.  
— Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canterico. *Id.* 391; 444.  
— Ricerche sopra le sostanze che contengono il gruppo  $C_2N_2O$ . *Id.* 444.  
— Intorno all'influenza della dissociazione elettrolitica sulla scomposizione del nitrito ammonico in soluzione acquosa. *Id. e G. Boera*. 70.  
— Sopra i composti platino-pirrazolici. *L. Balducci*. 365.  
— Sul fenil-etil-dimetil-pirrazolo. *Id.* 416.

CHIMICA. Sopra alcuni acidi della serie pirrazolica. *Id. e O. Severini*. 195.

- Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico. *S. Cannizzaro e P. Gucci*. 149.  
— Sopra una nuova serie di combinazioni basiche del platino. *L. Costa*. 359.  
— Sul comportamento dell'indolo e d'altri suoi derivati rispetto alla legge di Raoult. *A. Ferratini e F. Garelli*. 54.  
— Sulla determinazione dell'acido nitrico mediante i sali di cinesammina. *P. Gasparelli*. 260.  
— Dosamento del cromo nei prodotti siderurgici. *G. Giorgia*. 391; 451.  
— Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina-santonone ed Iso-santonone. *G. Grassi-Cristaldi*. 62.  
— Azione dell'acido cloridrico sui Santononi. Acido bis-indolo-santonico. *Id.* 188.  
— Sulla struttura fumarico e maleicoide d'alcuni derivati della santonina. *Id.* 234.  
— Sui prodotti di ossidazione degli acidi santoninici. Di-para-xilile e difenile. *Id.* 255.  
— Sopra alcuni derivati della fenilindammina. *P. Gucci*. 174.  
— Sulla estrazione delle tannini per azione degli alcali caustici. *Id.* 294.  
— Sull'idrogenazione dei 1-fenilpirrazoli sostituiti. *Montanari*. 456.  
— A proposito di un recente lavoro sulla stereochimica. *E. Pavesi*. 366.  
— Ricerche intorno alla composizione della Quindoleina Armonica. *G. Sassi*. 17.  
— Ricerche sui composti pirrazolici. *G. Severini*. 183.  
— Azione degli alcali sull'1-fenilpirrazolo. *Id.* 391.

- CHIMICA. Sopra una nuova acridina e su d'un acido acridilpropionico. *A. Volpi*. 132.
- CHIMICA BIOLOGICA. Sulla localizzazione microchimica del fosforo nei tessuti. *L. Lilienfeld* e *A. Monti*. 310; 354.
- CHIMICA FISICA. Sul peso molecolare e sul potere rifrangente dell'acqua ossigenata. *G. Carrara*. 19.
- Spostamento della nicotina dai suoi sali e azione dell'alcool sopra di essi. *R. Nasini* e *A. Pezzolato*. 332.
- Sul peso molecolare della metaldeide. *F. Zecchini*. 98.
- Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio. *Id.* 180.
- Sul potere rifrangente del fosforo. — I. Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti. *Id.* 394; 433.
- Sul potere rifrangente del fosforo. — II. Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici. *Id.* 411.
- Concorsi a premi. Elenco dei lavori presentati al premio Santoro pel 1892. 38.
- Temi dei concorsi banditi dal R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti. 401.
- Corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 38; 147; 263; 402.

## E

- ELETTRICITÀ. Campo elettrico rotante e rotazioni dovute all'isteresi elettrostatica. *E. Arno*. 284.
- Sur le champ électrique tournant. *D. Korda*. 431.
- Elezioni di Soci. Risultato delle elezioni per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. 72.

## F

- FISICA. Contributo allo studio delle variazioni di resistenza del nichel nel campo magnetico. *M. Cantone*. 419.
- Influenza del magnetismo trasversale sulle variazioni di resistenza del ferro

e del nichel magnetizzati longitudinalmente. *Id.* 277.

- Metodo per la misura della costante dielettrica dello zolfo. *P. Cardani*. 48.
- Misura della costante dielettrica dello zolfo. *Id.* 91.
- Sulle tensioni di vapore delle soluzioni di zolfo e di fosforo nel solfuro di carbonio. *G. Guglielmo*. 210.
- Descrizione di alcune nuove pompe a mercurio. *Id.* 239.
- Sulla distribuzione dei potenziali presso il catodo. *A. Righi*. 109.
- Fenomeni luminosi prodotti dai conduttori percorsi dalle scariche elettriche e posti nell'aria rarefatta. *G. Vicentini*. 13.
- Sul punto critico e sui fenomeni che lo accompagnano. *G. Zambiasi*. 391; 423.
- Il punto critico e il fenomeno di sparizione del menisco, nel riscaldamento d'un liquido a volume costante. *Id.* 481.
- FISICA TERRESTRE. Sopra un nuovo registratore di terremoti a doppia velocità. *G. Agamennone*. 247.
- Sopra un nuovo pendolo sismografico. *Id.* 303.
- Sopra un nuovo tipo d'igrometro. *Id.* e *F. Bonetti*. 216.
- Sopra un fenomeno analogo al fulmine globulare, provocato per induzione. *E. Mancini*. 308.

## G

- GEOLOGIA. Osservazioni geologiche dei dintorni di Lagonegro in Basilicata. *G. De Lorenzo*. 316.
- Avanzi morenici di un antico ghiacciaio del monte Sirino nei dintorni di Lagonegro (Basilicata). *Id.* 348.
- Terreni cristallini e paleozoici della Corsica. *C. De Stefani*. 394.

## M

- MATEMATICA. Sulla trasformazione di Bäcklund per le superficie pseudosferiche. *L. Bianchi*. 3.



MATEMATICA. Sulle deformazioni infinitesime delle superficie flessibili ed irrendibili. *Id.* 41.

— Sulle trasformazioni Bäcklund pei sistemi tripli ortogonali pseudosferici. *Id.* 156.

— Gli integrali algebrici dell'equazione di Lamé. *F. Brioschi.* 327.

— Sulla superficie del 5° ordine dotata di cubica doppia e punto triplo. *A. Del Re.* 170.

— Ancora della superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo. *Id.* 203.

— Altre proprietà relative alla superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo. *Id.* 343.

— Sopra alcune varietà della superficie del 5° ordine con cubica doppia e punto triplo. *Id.* 378.

— A complemento di alcuni teoremi del sig. Tchebicheff. *G. Frattini.* 85.

— Su due congruenze di rette di secondo ordine e di sesta classe. *D. Montesano.* 77.

— Sulle 315 coniche coordinate alla curva piana generale di 4° ordine. *E. Pascal.* 385.

— Ricerche sugli aggruppamenti formati colle 315 coniche coordinate alla curva piana generale del 4° ordine. *Id.* 417.

— Sulle espressioni analitiche generali dei movinenti oscillatori. *C. Somigliana.* 111.

MATEMATICA. Sulle vibrazioni luminose nei mezzi isotropi. *V. Volterra.* 161.

— Sulle onde cilindriche nei mezzi isotropi. *Id.* 265.

MINERALOGIA. Sui minerali di granito di Alzo. *G. Strüver.* 361.

— Intorno al preteso occhio anale delle larve degli Opsistobranchi. *G. Mazzarelli.* 103.

## N

Necrologie. Annuncio della morte del Socio *Betti.* 147; 399; dei Corrispondenti: *De Paolis.* 38; 399; *Giordano.* 71; 399.

## P

PALEONTOLOGIA. Fossili cretacei dell'Emilia e delle Marche. *C. De Stefani.* 294.

— Nuovi fossili cretacei della Liguria, della Toscana e del Lazio. *Id.* 317.

— Su alcuni felini del Pliocene italiano. *E. Fabrini.* 257.

PATOLOGIA. Ulteriori ricerche sulla cura della rabbia sviluppata *G. Tizzoni* e *E. Centanni.* 73.

## S

STORIA DELLA SCIENZA. Sul valore filosofico degli scritti di Galileo Galilei. *G. Cantoni.* 405.

## ERRATA CORRIGE

---

### *Rendiconti — 1° Semestre 1892.*

Delle due Note *Vicentini* e *Cattaneo* a pagina 383 e 419 deve essere invertito l'ordine di pubblicazione.

### *Rendiconti — 2° Semestre 1892.*

A pag. 382, cominciando dal basso, nella 1<sup>a</sup> linea si legga  $x_1 x_4$  invece di  $x_1 x_2$ ; nella 3<sup>a</sup> linea si legga  $x_3^2$  invece di  $x_2^2$ , e si dia il fattore 2 all'espressione di  $\varphi$ ; nella linea 4<sup>a</sup> si ponga poi il segno — davanti ai termini  $2cx_2 x_4$ ,  $2x_2 x_4$ .

A pag. 384, nel titolo del § IV, invece di *acquista altre rette* si legga *« si scompone la sestica N° »*.

A pag. 385, linea 11, invece di *acquista* si legga: *ha come parte della sestica N°*; e nella linea 12 si sopprima la parola *« altre »*.

*N. B.* Anche nel quadro di formule dato a pag. 383 occorrono alcune correzioni, che si troveranno in un successivo lavoro intorno al medesimo argomento.

---



